

**ISOLASI ALKALOID DARI TEPUNG GADUNG (*Dioscorea hispida* Dennst)
DENGAN TEKNIK EKSTRAKSI BERBANTU GELOMBANG MIKRO**



Tesis
untuk memenuhi sebagian persyaratan
mencapai derajat Sarjana S-2

Magister Teknik Kimia

Indah Hartati
L4C008013

PROGRAM PASCA SARJANA
UNIVERSITAS DIPONEGORO
SEMARANG

Agustus
2010

Tesis

**ISOLASI ALKALOID DARI TEPUNG GADUNG (*Dioscorea hispida* Dennst)
DENGAN TEKNIK EKSTRAKSI BERBANTU GELOMBANG MIKRO**

Disusun oleh
Indah Hartati
L4C008013

telah dipertahankan didepan Tim Penguji
pada tanggal 19 Agustus 2010
dan dinyatakan telah memenuhi syarat untuk diterima

Menyetujui
Ketua Penguji

Prof. Dr. Ir. Bakti Jos, DEA
NIP.196005011986031003

Menyetujui
Pembimbing

Dr. Andri Cahyo Kumoro, ST, MT
NIP. 197405231998021001

Mengetahui
Pembantu Dekan 1 Fakultas Teknik

Ir. Bambang Pudjianto, MT
NIP. 195212051985031001

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa tesis ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri dan didalamnya tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan disuatu perguruan tinggi dan lembaga pendidikan lainnya. Pengetahuan yang diperoleh dari hasil penerbitan maupun yang belum/tidak diterbitkan, sumbernya dijelaskan didalam tulisan dan daftar pustaka

Semarang, 26 Juli 2010

Indah Hartati
NIM. L4C008013

KATA PENGANTAR

Penulisan tesis ini merupakan salah satu persyaratan guna mencapai derajat sarjana S-2. Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat, hidayah dan barokah-Nya sehingga laporan penelitian tesis ini dapat terselesaikan.

Dengan selesainya laporan penelitian tesis ini, penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Ketua Program Studi Magister Teknik Kimia Universitas Diponegoro Semarang, yang telah mendorong, mendukung dan memfasilitasi pelaksanaan penyusunan tesis
2. Pembimbing tesis, Dr. Andri Cahyo Kumoro, ST, MT, yang dengan penuh sabar telah membimbing melalui diskusi-diskusi yang menyenangkan
3. Laboratorium Biokimia Jurusan Biologi FMIPA UNNES
4. Dirjen DIKTI, atas BPPS yang telah saya terima
5. Kawan-kawan mahasiswa Program Studi Magister Teknik Kimia UNDIP angkatan 2008, atas doa dan dukungan tulus
6. Rekan-rekan dosen dan karyawan Fakultas Teknik Universitas Wahid Hasyim Semarang, atas pengertian, doa, dan dukungan tulus
7. Keluarga, atas doa, senyum, dan cinta

Penulis menyadari laporan penelitian tesis ini masih ada kekurangan, oleh sebab itu, kritik dan saran sangat diharapkan guna perbaikan dan kesempurnaan laporan ini. Penulis berharap laporan penelitian tesis ini dapat memberikan kontribusi positif bagi dunia keilmuan.

Semarang, 26 Juli 2010

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul	i
Halaman Pengesahan	ii
Halaman Pernyataan	iii
Kata pengantar	iv
Daftar Isi	v
Daftar Tabel	viii
Daftar Gambar	ix
Daftar Lampiran	x
Abstrak	xi
Abstract	xii
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Alkaloid	5
2.1.1 Klasifikasi senyawa alkaloid	6
2.1.2 Sifat fisika dan kimia alkaloid	7
2.1.3 Alkaloid gadung	7
2.2 Ekstraksi	8
2.2.1 Faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses ekstraksi	8
2.2.2 Pemilihan pelarut dalam proses ekstraksi	9
2.3 Ekstraksi Berbantu Gelombang Mikro	12

2.3.1	Radiasi gelombang mikro	12
2.3.2	Pemanasan gelombang mikro	13
2.3.3	Faktor-faktor yang mempengaruhi ekstraksi berbantu gelombang mikro	15
2.4	Perpindahan Massa Pada Ekstraksi	17
2.4.1	Model perpindahan massa ekstraksi padat cair	17
2.4.2	Model perpindahan massa ekstraksi alkaloid gadung	18
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN		21
3.1	Rancangan Penelitian	21
3.2	Rancangan Variabel Dan Optimasi	21
3.3	Bahan Penelitian	24
3.4	Alat Penelitian	24
3.5	Prosedur Percobaan	24
3.5.1	Ekstraksi pada penentuan kondisi optimum	24
3.5.2	Ekstraksi pada penentuan data perpindahan massa	25
3.6	Analisis Data	25
3.7	Prosedur Analisis	26
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN		27
4.1	Analisis Bahan Baku	27
4.2	Pemilihan Pelarut	28
4.3	Pengaruh Waktu Ekstraksi	30
4.4	Pengaruh Konsentrasi Etanol	34
4.5	Pengaruh Rasio Pelarut-Bahan Baku	37
4.6	Pengaruh Daya	38
4.7	Model Perpindahan Massa Ekstraksi Alkaloid Tepung Gadung	41
4.8	Perbandingan Metode Ekstraksi	42
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN		46
5.1	Kesimpulan	46
5.2	Saran	46

BAB VI. RINGKASAN	47
DAFTAR PUSTAKA	49
LAMPIRAN	54

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Nilai F_d , F_p dan E_h komponen kontribusi gugus fungsional	11
Tabel 2. Nilai konstanta dielektrik beberapa pelarut	15
Tabel 3. Distribusi percobaan optimasi konsentrasi etanol dan rasio pelarut-bahan baku pada ekstraksi alkaloid	23
Tabel 4. Distribusi percobaan optimasi daya pada ekstraksi alkaloid	23
Tabel 5. Komposisi proksimat bahan baku	27
Tabel 6. Nilai konstanta dielektrik dan nilai parameter kelarutan Hildebrand pelarut alkaloid gadung	29
Tabel 7. Hasil ekstraksi pada berbagai waktu ekstraksi	33
Tabel 8. Selektivitas ekstraksi pada berbagai konsentrasi etanol	36
Tabel 9. Rendemen pada beberapa metode ekstraksi	43
Tabel 10. Komponen parameter kelarutan pada alkaloid gadung	54
Tabel 11. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi waktu ekstraksi	55
Tabel 12. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi konsentrasi etanol	55
Tabel 13. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi rasio pelarut-bahan baku	56
Tabel 14. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi daya	56
Tabel 15. Data percobaan pada ekstraksi dengan kondisi optimum	57

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Tanaman gadung dan umbi gadung	6
Gambar 2. Struktur molekul dioskorin	7
Gambar 3. Spektrum elektromagnetik	13
Gambar 4. Profil suhu pemanasan konvensional dan gelombang mikro	14
Gambar 5. Skema tahapan penelitian	22
Gambar 6. Ekstraktor berbantu gelombang mikro	24
Gambar 7. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap rendemen	31
Gambar 8. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap berat alkaloid yang hilang	32
Gambar 9. Pengaruh konsentrasi etanol terhadap rendemen	34
Gambar 10. Nilai parameter kelarutan Hildebrand etanol	36
Gambar 11. Pengaruh rasio pelarut-bahan baku terhadap rendemen	37
Gambar 12. Pengaruh daya terhadap rendemen	39
Gambar 13. Alkaloid yang hilang pada ekstraksi dengan berbagai daya	40
Gambar 14. Perbandingan profil konsentrasi solut hasil percobaan dan perhitungan	42
Gambar 15. Hasil analisis SEM pada perbesaran 2000 kali terhadap tepung gadung yang telah mengalami proses ekstraksi (a) dengan pemanasan listrik (b) dengan pemanasan gelombang mikro	43
Gambar 16. Hasil analisis SEM pada perbesaran 5000 kali terhadap tepung gadung yang telah mengalami proses ekstraksi (a) dengan pemanasan listrik (b) dengan pemanasan gelombang mikro	44

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Perhitungan Parameter Kelarutan Hildebrand	54
Lampiran 2. Hasil-hasil Percobaan	55
Lampiran 3. Prosedur Analisis	58
Lampiran 4. Program Matlab	59

ABSTRAK

Alkaloid adalah senyawa metabolit sekunder terbanyak yang memiliki atom nitrogen yang ditemukan dalam jaringan tumbuhan dan hewan. Alkaloid dilaporkan memiliki beberapa fungsi medis dalam bidang kesehatan. Gadung (*Dioscorea hispida* Dennst.) diketahui memiliki kandungan alkaloid, nutrisi dan kadar karbohidrat yang tinggi. Oleh karena itu, dalam rangka pemanfaatannya sebagai bahan pangan dilakukan proses pemisahan alkaloid dari tepung gadung menggunakan proses ekstraksi berbantu gelombang mikro. Proses ekstraksi padat cair senyawa alkaloid tepung gadung melibatkan proses pemilihan pelarut, perpindahan massa, panas serta dipengaruhi oleh beberapa variabel proses seperti waktu, konsentrasi etanol, rasio pelarut-bahan baku dan daya listrik. Penelitian ini bertujuan memilih pelarut yang sesuai, mengkaji pengaruh variabel-variabel proses yang meliputi konsentrasi etanol, rasio pelarut-bahan baku dan daya listrik terhadap rendemen ekstraksi serta menyusun persamaan perpindahan massa pada proses ekstraksi alkaloid tepung gadung. Tahapan penelitian meliputi: persiapan bahan baku, ekstraksi alkaloid gadung serta kajian perpindahan massa. Hasil pelarut yang sesuai dipilih berdasarkan nilai parameter kelarutan Hildebrand (δ_i) yang telah diprediksi menggunakan metode kontribusi gugus fungsional. Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mendapatkan waktu yang relatif baik bagi proses ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan variabel percobaan meliputi rasio pelarut-bahan baku (10:1-20:1), konsentrasi etanol (96%-75%) dan daya (100-400W). Nilai koefisien perpindahan massa K_{la} pada model perpindahan massa dievaluasi melalui optimasi satu variabel dengan bantuan piranti lunak hitungan MATLAB. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelarut yang sesuai guna isolasi alkaloid dari tepung gadung melalui ekstraksi berbantu gelombang mikro adalah campuran antara etanol dan air. Kondisi optimum operasi dicapai pada ekstraksi pada waktu 20 menit, konsentrasi etanol 85%, rasio pelarut-bahan baku 12,5:1, dan daya 100W dengan rendemen mencapai 86,66%. Model matematika perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung telah berhasil disusun dengan bentuk akhir $C = 0,0008 - 0,0008 \cdot e^{-0,10061 \cdot t}$, dengan nilai koefisien perpindahan masa $0,10061 \text{ s}^{-1}$. Model tersebut menunjukkan kesesuaian yang bagus dengan data percobaan dengan rata-rata standar deviasi absolut sebesar 2.96%.

ABSTRACT

Alkaloid constitutes the largest group among nitrogen-containing secondary metabolites. Alkaloid presents in plant and animal kingdom. Alkaloid exhibits many biological and medical functions. Gadung (*Dioscorea hispida* Dennst) has been known for its high carbohydrate and alkaloid content. In order to utilize gadung as food source, hence the alkaloid was separated by microwave assisted extraction. Solid-liquid extraction of gadung's alkaloid involved the selection of solvent, mass transfer process, heat transfer process and also being influenced by several process variables such as extraction time, solvent concentration, solvent-material ratio and microwave power. Thus this research objectives were to choose the suitable solvent, study the influence of the process variables which is comprised of ethanol concentration (96%-75%), solvent-material ratio (10:1-20:1) and microwave power (100-400W) to the extraction yield, and also to develop mass transfer model of the gadung alkaloid extraction. The research was conducted in three major steps i.e raw material preparation, microwave assisted extraction of gadung alkaloid and mass transfer modelling. The solvents were chosen based on Hildebrand solubility parameter, which was predicted by group contribution methods. A pre-experiment was conducted to determine the best extraction time. The mass transfer coefficient was evaluated by using MATLAB program. The result showed that the selected solvents for microwave assisted extraction of alkaloid from gadung was ethanol-water mixture. The highest extraction yield achieved when the alkaloid was extracted using 85% of ethanol as solvent at solvent-material ratio of 12.5:1, using microwave power of 100W for 20 minutes. The final mathematical mass transfer model of the alkaloid extraction was $C = 0.0008 - 0.0008.e^{-0.10061.t}$ and the mass transfer coefficient was 0.10061 s^{-1} . The model showed a good agreement with the experimental data with average absolute relative deviation of 2.96%.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Alkaloid adalah senyawa metabolit sekunder terbanyak yang memiliki atom nitrogen, yang ditemukan dalam jaringan tumbuhan dan hewan. Sebagian besar senyawa alkaloid bersumber dari tumbuh-tumbuhan, terutama angiosperm. Lebih dari 20% spesies angiosperm mengandung alkaloid (Wink, 2008). Alkaloid dapat ditemukan pada berbagai bagian tanaman, seperti bunga, biji, daun, ranting, akar dan kulit batang.

Ekstrak alkaloid beberapa jenis tanaman maupun hewan dilaporkan memiliki fungsi medis dalam bidang kesehatan. Taksol, alkaloid dari *Taxus brevifolia* merupakan suatu bahan aktif yang mempunyai aktivitas antitumor (Zhou dkk., 2005). Alkaloid dari *Hunteria umbellata* dapat berfungsi sebagai zat antipiretik dan analgesik (Igbe dkk., 2009). Sementara itu, camptothecin, alkaloid dari *Nothapodytes nimmoniana* Graham dan alkaloid dari *Gelsemium sempervirens* dapat berfungsi sebagai zat anti kanker (Phadmanabha dan Chandrashekar, 2006; Srivastava dkk., 2005; Bhattacharyya dan Mandal, 2008).

Salah satu jenis tanaman yang mengandung alkaloid adalah tanaman dari suku gadung-gadungan atau Dioscoreaceae. Alkaloid beberapa spesies dioscorea seperti *Dioscorea batatas*, *Dioscorea alata* dan *Dioscorea pseudojaponica* dilaporkan dapat berfungsi sebagai zat antikanker (Hou dkk., 2000), sedangkan alkaloid dari *Dioscorea dumetorum* dapat berfungsi sebagai zat hipoglikemik (Iwu, 1991).

Salah satu spesies dioscoreaceae yang banyak dijumpai di Indonesia adalah gadung (*Dioscorea hispida* Dennst.). Umbi gadung mengandung 77% air, 1,81% protein, 1,6% lemak, 18% karbohidrat, 1,9% serat, 0,7% abu, dan 0,12 % alkaloid (Setyowati dan Siagian, 2004; Webster dkk., 1984).

Keberadaan alkaloid yang bersifat racun dalam gadung merupakan kendala terbesar pemanfaatan gadung sebagai bahan pangan. Sementara itu, jika dikonsumsi dalam jumlah yang aman, alkaloid merupakan bahan bioaktif yang sangat bermanfaat dalam bidang pengobatan. Oleh karena itu, perlu dilakukan proses pemisahan alkaloid dari tepung gadung.

Proses pemisahan alkaloid dari tepung gadung dapat dilakukan melalui ekstraksi padat-cair. Dewasa ini teknik ekstraksi yang banyak digunakan dalam pengambilan senyawa fitokimia adalah ekstraksi berbantu gelombang mikro.

Ekstraksi berbantu gelombang mikro pertama kali dilakukan oleh Ganzler dan Salgo (1986). Mereka mengekstrak berbagai senyawa dari tanah, bahan makanan, biji-bijian dan menyatakan bahwa ekstraksi berbantu gelombang mikro lebih efektif dibandingkan dengan ekstraksi menggunakan Soxhlet. Penelitian-penelitian mengenai ekstraksi berbantu gelombang mikro terus bermunculan, diantaranya Raman dan Gaikar (2002) yang mengekstrak piperin dari lada hitam (*Piper nigrum*). Mereka meneliti pengaruh rasio bahan baku-pelarut dan daya terhadap rendemen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa selektivitas ekstraksi piperine menggunakan gelombang mikro mencapai 94% pada rasio bahan baku-pelarut 1:50 dan daya 150W. Mereka menyatakan bahwa prosedur ekstraksi menggunakan gelombang mikro sederhana, cepat dan handal. Xiao dkk. (2005) mengekstrak polisakarida dari *Solanum nigrum*. Kondisi optimum proses diperoleh pada waktu ekstraksi 15 menit, daya radiasi gelombang mikro 455 W dan rasio berat material-volume pelarut 1:20. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dibandingkan dengan ekstraksi menggunakan Soxhlet, ekstraksi berbantu gelombang mikro menghasilkan rendemen yang lebih tinggi dalam waktu yang lebih singkat. Bai dkk. (2007) mengekstrak triterpenoid dari akar *Actinidia deliciosa*. Hasil penelitian Bai dkk. (2007) menunjukkan bahwa ekstraksi berbantu gelombang mikro optimum pada penggunaan etanol dengan konsentrasi 72,67 %, rasio pelarut-padatan 15:1, dan waktu ekstraksi 30 menit. Proses ekstraksi berbantu gelombang mikro menghasilkan rendemen ekstrak triterpenoid

yang lebih besar dibandingkan proses ekstraksi menggunakan soxhlet dan ekstraksi ultrasonik. Untuk menghasilkan rendemen yang sama, ekstraksi berbantu gelombang mikro membutuhkan waktu 30 menit, sedangkan ekstraksi menggunakan soxhlet membutuhkan waktu 8 jam. Konsumsi pelarut juga dapat direduksi hingga setengah dari jumlah yang dibutuhkan pada proses ekstraksi konvensional.

Hasil penelitian-penelitian tersebut diatas menunjukkan bahwa ekstraksi berbantu gelombang mikro memiliki kelebihan dibandingkan ekstraksi dengan pemanasan konvensional. Kelebihan tersebut diantaranya, waktu ekstraksi yang lebih cepat, kebutuhan pelarut lebih sedikit dan rendemen ekstraksi yang lebih tinggi.

Guna memanfaatkan gadung sebagai sumber karbohidrat dan alkaloid sebagai bahan bioaktif dalam bidang pengobatan, maka akan dilakukan penelitian mengenai pemisahan alkaloid tepung gadung melalui ekstraksi berbantu gelombang mikro.

1.2 Perumusan Masalah

Penelitian mengenai ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap senyawa pitokimia telah banyak dilakukan, namun penelitian mengenai ekstraksi gelombang mikro dengan bahan baku tepung gadung belum pernah ada.

Berdasarkan penelitian-penelitian terdahulu dapat disimpulkan bahwa ekstraksi gelombang mikro melibatkan proses pemilihan pelarut, perpindahan panas dan perpindahan massa serta dipengaruhi oleh variabel proses seperti waktu, konsentrasi pelarut, rasio pelarut-bahan baku, dan daya.

Penelitian mengenai pemisahan alkaloid menggunakan ekstraksi berbantu gelombang mikro yang pernah dilakukan adalah pada lada (Raman dan Gaikar, 2002). Namun demikian penelitian tersebut belum melibatkan proses pemilihan pelarut, belum mengkaji pengaruh konsentrasi pelarut serta belum mengkaji fenomena perpindahan massa dan panas.

Penelitian mengenai ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap bahan berupa umbi sudah pernah dilakukan, yakni ekstraksi polisakarida dari kentang (Xiao

dkk., 2005). Penelitian tersebut telah mengkaji pengaruh variabel proses seperti waktu, rasio bahan baku-pelarut, dan daya. Namun demikian kajian mengenai pengaruh konsentrasi pelarut belum dilakukan. Jika dibandingkan dengan ekstraksi konvensional, rendemen ekstraksi berbantu gelombang mikro jauh lebih tinggi, namun kondisi tersebut dicapai pada daya dan rasio pelarut yang cukup tinggi. Penelitian tersebut juga belum melibatkan proses pemilihan pelarut dan belum ada kajian fenomena perpindahan massa ekstraksi berbantu gelombang mikro.

Menimbang hal-hal di atas, maka dalam penelitian ini akan dilakukan proses pemilihan pelarut, kajian fenomena perpindahan massa serta kajian pengaruh variabel proses pada pemisahan alkaloid tepung gadung melalui ekstraksi berbantu gelombang mikro.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Memilih pelarut yang tepat berdasarkan parameter kelarutan Hildebrand
2. Mengkaji pengaruh variabel ekstraksi yang meliputi: konsentrasi pelarut, rasio pelarut-bahan baku, dan daya terhadap rendemen ekstraksi
3. Menyusun model perpindahan massa pada proses ekstraksi alkaloid gadung.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini merupakan kajian eksperimental yang menghasilkan data kondisi optimum serta data koefisien perpindahan massa pada proses ekstraksi alkaloid umbi gadung dengan teknik ekstraksi berbantu gelombang mikro. Hasil penelitian ini diharapkan dapat diterapkan pada industri pengolahan umbi gadung berskala menengah dan besar, sehingga dapat menghasilkan tepung gadung dengan kadar alkaloid maksimal yang aman untuk dikonsumsi manusia, serta alkaloidnya dapat digunakan sebagai produk farmasi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Alkaloid

Alkaloid merupakan kelompok terbesar dari metabolit sekunder yang memiliki atom nitrogen. Sebagian besar atom nitrogen merupakan bagian dari cincin heterosiklik. Alkaloid pada umumnya bersifat basa. Sebagian besar alkaloid mempunyai aktivitas biologis tertentu. Beberapa alkaloid dilaporkan memiliki sifat beracun, tetapi ada pula yang sangat berguna dalam pengobatan (Lenny, 2006).

Sebagian besar senyawa alkaloid bersumber pada tumbuh-tumbuhan. Namun demikian alkaloid juga dapat ditemui pada bakteri, artopoda, amfibi, burung dan mamalia. Alkaloid dapat ditemui pada berbagai bagian tanaman seperti akar, batang, daun, dan biji. Alkaloid pada tanaman berfungsi sebagai: racun yang dapat melindunginya dari serangga dan herbivora, faktor pengatur pertumbuhan, dan senyawa simpanan yang mampu menyuplai nitrogen dan unsur-unsur lain yang diperlukan tanaman (Wink, 2008).

Salah satu spesies tanaman yang memiliki kandungan alkaloid adalah gadung (*Dioscorea hispida* Dennst.). Gadung (Gambar 1.a) merupakan tanaman semak yang menjalar, mempunyai permukaan batang halus, berduri dan berwarna hijau keputihan. Tanaman ini dapat tumbuh menjalar setinggi 5 sampai 10 meter. Daunnya merupakan daun tunggal, lonjong, berseling, ujung lancip, pangkal tumpul dan berwarna hijau. Perbungaannya berbentuk tandan, tumbuh di ketiak daun, kelopaknya berbentuk corong dan mahkotanya berwarna hijau kemerahan. Bagian tanaman yang bisa dimanfaatkan adalah umbinya (Gambar 1. b). Keunggulan dari tanaman gadung adalah bahwa ditinjau dari teknik budidayanya, gadung tidak memerlukan pemeliharaan yang rumit dibandingkan dengan tanaman lainnya serta gadung dapat tumbuh di mana saja.



a



b

Gambar 1. Tanaman Gadung (a) dan Umbi Gadung (b)

2.1.1 Klasifikasi senyawa alkaloid

Alkaloid tidak mempunyai tatanan sistematis, oleh karena itu, suatu alkaloid dinyatakan dengan nama trivial, misalnya kuinin, morfin dan stiknin. Hampir semua nama trivial ini berakhiran –in yang mencirikan alkaloid (Lenny, 2006). Klasifikasi alkaloid dapat dilakukan berdasarkan beberapa cara yaitu:

1. Berdasarkan jenis cincin heterosiklik nitrogen yang merupakan bagian dari struktur molekul. Berdasarkan hal tersebut, maka alkaloid dapat dibedakan atas 14 jenis alkaloid yakni:
 - a. pyrol atau pirrolidin
 - b. pirrolizidin
 - c. piridin atau piperidin
 - d. tropan
 - e. quinolin
 - f. isoquinolin
 - g. aphorphin
 - h. norlupinan
 - i. indol
 - j. indolizidin
 - k. imidazol
 - l. purine
 - m. steroid
 - n. terpenoid
2. Berdasarkan jenis tumbuhan asal alkaloid. Cara ini digunakan untuk menyatakan jenis alkaloid yang pertama-tama ditemukan pada suatu jenis tumbuhan.
3. Berdasarkan asal-usul biogenetik. Biosintesa alkaloid menunjukkan bahwa alkaloid berasal dari hanya beberapa asam amino tertentu saja. Berdasarkan asal usul biogenetiknya, alkaloid dibedakan dalam tiga jenis alkaloid, yaitu:

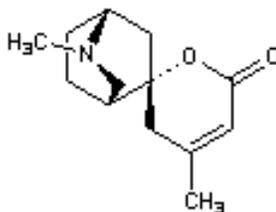
- a. Alkaloid alisiklik yang berasal dari asam-asam amino ornitin dan lisin
- b. Alkaloid aromatik jenis fenilalanin yang berasal dari fenil alanin, dan tirosin
- c. Alkaloid aromatik jenis indol yang berasal dari triptofan.

2.1.2 Sifat fisika dan kimia alkaloid

Kebanyakan alkaloid berupa padatan kristal dengan titik lebur yang tertentu atau mempunyai kisaran dekomposisi. Alkaloid dapat juga berbentuk cair, misalnya nikotin dan koniin. Selain itu, kebanyakan alkaloid juga tidak berwarna. Pada umumnya alkaloid hanya larut dalam pelarut organik. Alkaloid umumnya bersifat basa. Kebasaan pada alkaloid menyebabkan senyawa tersebut mudah mengalami dekomposisi terutama oleh panas dan sinar dengan adanya oksigen. Hasil dekomposisi seringkali berupa N-oksida (Lenny, 2006)

2.1.3 Alkaloid gadung

Gadung mengandung alkaloid yang disebut dengan dioskorin ($C_{13}H_{19}NO_2$). Struktur molekul dioskorin tersaji pada Gambar 2. Dioskorin dilaporkan memiliki sifat sebagai antioksidan, antiinflamatori, anti serangga, antipatogen serta memperlihatkan aktivitas inhibisi terhadap tripsin (Ko dkk., 2009).



Gambar 2. Struktur Molekul Dioskorin

Dioskorin berupa padatan berwarna kuning kehijauan dengan titik leleh 54-55⁰C. Dioskorin dapat larut dalam air, alkohol, acetone dan kloroform serta sedikit larut dalam ether, benzene dan petroleum ether (Merck, 1999).

2.2 Ekstraksi

Ekstraksi adalah suatu metode pemisahan suatu komponen solut dari campurannya dengan menggunakan sejumlah massa pelarut. Proses ekstraksi dipilih terutama jika umpan yang akan dipisahkan terdiri dari komponen-komponen yang mempunyai titik didih yang berdekatan, sensitif terhadap panas dan merupakan campuran azeotrop.

Berdasarkan fase solut dan pelarut, ekstraksi dibedakan atas ekstraksi cair-cair, ekstraksi padat-cair, dan ekstraksi gas-cair. Ekstraksi padat cair sering disebut dengan pelindian atau leaching. Jika komponen zat terlarut yang tidak diinginkan hendak dihilangkan dari padatan dengan menggunakan air maka proses leaching tersebut dinamakan pencucian (Ibarz dan Canovas, 2003). Proses ekstraksi padat cair banyak digunakan pada industri bahan makanan, obat-obatan dan ekstraksi minyak nabati. Pelarut organik yang banyak digunakan dalam ekstraksi padat-cair adalah heksan, alkohol, kloroform dan aseton (Ibarz dan Canovas, 2003).

2.2.1 Faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses ekstraksi

Proses ekstraksi dipengaruhi oleh beberapa faktor (Gertenbach, 2002), yakni:

1. Jenis pelarut

Jenis pelarut sangat berpengaruh terhadap jumlah solut yang terekstrak serta mempengaruhi laju ekstraksi. Secara umum etanol, air dan campuran keduanya merupakan pelarut yang sering dipilih dalam proses ekstraksi produk farmasi karena dapat diterima oleh konsumen.

2. Temperatur

Secara umum, temperatur yang lebih tinggi akan meningkatkan kelarutan solut didalam pelarut. Temperatur dibatasi oleh titik didih pelarut yang digunakan.

3. Rasio pelarut-bahan baku

Rasio pelarut-bahan baku yang semakin besar akan memperbesar konsentrasi solut yang terlarut pada permukaan partikel, sehingga akan memperbesar gradien

konsentrasi didalam dan di permukaan partikel padatan. Akibatnya laju ekstraksi akan semakin meningkat. Namun demikian, semakin banyak pelarut yang digunakan maka proses hilirnya akan semakin mahal.

4. Ukuran partikel

Secara umum, laju ekstraksi akan meningkat bila ukuran partikel umpan pada proses ekstraksi semakin kecil.

2.2.2 Pemilihan pelarut dalam proses ekstraksi

Berdasarkan interaksi antara solut-pelarut, pelarut yang baik bagi proses ekstraksi dapat dipilih menggunakan:

1. Tabel Robin (Robin Chart)

Tabel Robin menyajikan interaksi kelompok solut-pelarut. Tabel Robin menyajikan sistem pemilihan pelarut bagi suatu solut berdasarkan komposisi kimianya. Tabel Robin menyajikan deviasi negatif, positif, atau netral dari interaksi solut-pelarut terhadap larutan ideal. Deviasi negatif dan netral mengindikasikan interaksi yang bagus diantara kelompok solut dan pelarut, sehingga kelarutan solut dalam pelarut adalah tinggi (Gertenbach, 2002).

2. Parameter kelarutan Hildebrand

Parameter kelarutan merupakan suatu konsep yang penting, yang dapat digunakan sebagai parameter pemilihan pelarut. Penggunaan parameter kelarutan dalam pemilihan pelarut adalah berdasar aturan kimia yang telah dikenal yakni “like dissolved like”. Jika gaya antar molekul antara molekul pelarut dan solut memiliki kekuatan yang mirip, maka pelarut tersebut merupakan pelarut yang baik bagi solut tersebut. Parameter kelarutan total Hildebrand (δ_t) didefinisikan sebagai akar dari densitas energi kohesif, yang dinyatakan dalam persamaan 1 (Stefanis dan Panayiotou, 2008):

$$\delta_t = \sqrt{E_{coh}/V} \quad (1)$$

Energi kohesif dinyatakan dalam persamaan 2 (Stefanis dan Panayiotou, 2008):

$$E_{\text{coh}} = \Delta H_{v,298} - RT \quad (2)$$

dimana $\Delta H_{v,298}$ adalah enthalpy penguapan standar pada 298 K, R adalah konstanta gas universal, dan T adalah temperatur. Pada temperatur sembarang persamaan (1) dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$\delta_t = \sqrt{\Delta H_{v,298} - RT/V} \quad (3)$$

Untuk senyawa polar dan senyawa yang memiliki ikatan hidrogen, parameter kelarutan total Hildebrand tidak cukup dalam menggambarkan sifat kelarutannya. Oleh karena itu diperkenalkan parameter kelarutan parsial Hansen. Hubungan antara parameter kelarutan total Hildebrand dengan parameter kelarutan parsial Hansen dinyatakan dalam persamaan 4 (Stefanis dan Panayiotou, 2008):

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2} \quad (4)$$

dimana δ_d adalah parameter kelarutan Hansen komponen dispersi, δ_p adalah parameter kelarutan Hansen komponen polar, dan δ_{hb} adalah parameter kelarutan Hansen komponen ikatan hidrogen.

Nilai parameter kelarutan Hansen δ_d , δ_p dan δ_{hb} dapat diestimasi menggunakan metode kontribusi gugus fungsional berdasar persamaan 5-7 (Stefanis dan Panayiotou, 2008):

$$\delta_d = \left(\frac{\sum F_d}{V} \right) \quad (5)$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{(\sum F_p^2)}}{V} \quad (6)$$

$$\delta_{hb} = \sqrt{\left(\frac{\sum E_h}{V} \right)} \quad (7)$$

dimana F_d adalah kontribusi gugus fungsi komponen dispersi, F_p adalah kontribusi gugus fungsi komponen polar dan E_h adalah kontribusi gugus fungsi parameter ikatan hidrogen. Nilai F_d , F_p dan E_h komponen kontribusi gugus fungsional disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai F_d , F_p dan E_h komponen kontribusi gugus fungsional (Kang dkk., 2001)

Struktur gugus fungsi	$F_d(\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol})$	$F_p(\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}/\text{mol})$	$E_h (\text{J}/\text{mol})$
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=CH<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-F	220	0	0
-Cl	450	550	400
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO-	390	490	7000
-O-	100	400	3000
-NH ₂	280	0	8400
-NH-	160	210	3100
-N<	20	800	5000
-NO ₂	500	1070	1500
-S-	440	0	0
=PO ₄	740	1890	13000
Ring	190	0	0

Selain menggunakan parameter kelarutan atau Tabel Robin, pemilihan pelarut juga dilakukan dengan mempertimbangkan beberapa kriteria pemilihan pelarut seperti:

1. Selektivitas

Pemilihan pelarut dapat mempengaruhi kemurnian ekstrak.

2. Kestabilan kimia dan panas

Pelarut yang dipilih harus stabil pada kondisi operasi ekstraksi dan proses hilir

3. Kecocokan dengan solut

Pelarut yang dipilih adalah pelarut yang tidak bereaksi dengan solut

4. Viskositas

Viskositas pelarut yang rendah akan meningkatkan koefisien difusi sehingga laju ekstraksi juga meningkat.

5. Rekoverti pelarut

Guna meningkatkan nilai ekonomis proses, pelarut perlu direkoveri sehingga dapat digunakan kembali. Pelarut dengan titik didih yang rendah lebih ekonomis untuk direkoveri dan digunakan kembali.

6. Tidak mudah terbakar

Guna alasan keamanan, hendaknya dipilih pelarut yang tidak mudah terbakar

7. Tidak beracun

Pelarut yang tidak beracun penting bagi keamanan produk serta bagi pekerja.

8. Murah dan mudah diperoleh

Pelarut yang dipilih hendaknya pelarut yang murah dan mudah diperoleh.

2.3 Ekstraksi Berbantu Gelombang Mikro

2.3.1 Radiasi gelombang mikro

Gelombang mikro adalah radiasi elektromagnetik dengan frekuensi berkisar antara 300 MHz hingga 300 GHz. Kisaran tersebut merupakan batas yang diperbolehkan guna memposisikan gelombang mikro dalam spektrum

elektromagnetik, yakni diantara spektrum RF dan IR (Mandal dkk, 2007). Spektrum elektromagnetik disajikan pada Gambar 3. Energi radiasi gelombang elektromagnetik berbanding terbalik dengan panjang gelombangnya. Pada frekuensi antara 300 MHz dan 300 GHz, energi photon gelombang mikro terletak diantara $1.2 \cdot 10^{-6}$ eV dan $1.2 \cdot 10^{-3}$ eV (Mandal dkk, 2007).

	CLASS	FREQUENCY	WAVELENGTH	ENERGY	
	Gamma rays	γ	300 EHz	1 pm	1.24 MeV
	Hard X-rays	HX	30 EHz	10 pm	124 keV
	Soft X-Rays	SX	3 EHz	100 pm	12.4 keV
			300 PHz	1 nm	1.24 keV
	Extreme ultraviolet	EUV	30 PHz	10 nm	124 eV
	Near ultraviolet	NUV	3 PHz	100 nm	12.4 eV
	Visible light	NIR	300 THz	1 μ m	1.24 eV
	Near infrared	MIR	30 THz	10 μ m	124 meV
	Moderate infrared	FIR	3 THz	100 μ m	12.4 meV
	FIR : Far infrared		300 GHz	1 mm	1.24 meV
	Radio waves:	EHF	30 GHz	1 cm	124 μ eV
	Extremely high freq (Microwaves)	SHF	3 GHz	1 dm	12.4 μ eV
	Super high freq (Microwaves)	UHF	300 MHz	1 m	1.24 μ eV
	Ultrahigh frequency	VHF	30 MHz	1 dam	124 neV
	Very high frequency	HF	3 MHz	1 hm	12.4 neV
	High frequency	MF	300 kHz	1 km	1.24 peV
	Medium frequency	LF	30 kHz	10 km	124 peV
	Low frequency	VLF	3 kHz	100 km	12.4 peV
	Very low frequency	VF	300 Hz	1 Mm	1.24 peV
	Voice frequency	ELF	30 Hz	10 Mm	124 feV
	Extremely low frequency				

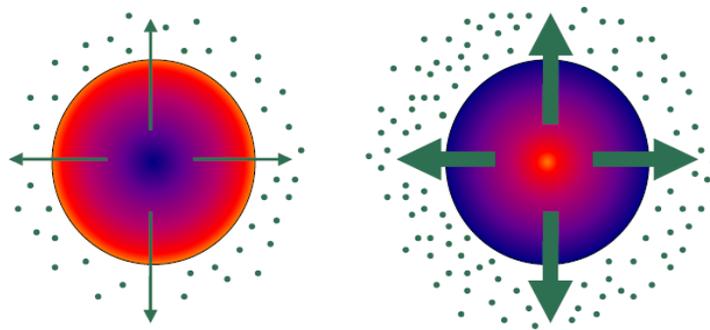
Gambar 3. Spektrum elektromagnetik

2.3.2 Pemanasan gelombang mikro

Prinsip pemanasan menggunakan gelombang mikro adalah berdasarkan tumbukan langsung dengan material polar atau pelarut dan diatur oleh dua fenomena yaitu konduksi ionik dan rotasi dipol. Dalam sebagian besar kasus, kedua fenomena tersebut berjalan secara simultan.

Konduksi ionik mengacu pada migrasi elektroforetik ion dalam pengaruh perubahan medan listrik. Resistansi yang ditimbulkan oleh larutan terhadap proses migrasi ion menghasilkan friksi yang akan memanaskan larutan. Rotasi dipol merupakan pengaturan kembali dipol-dipol molekul akibat medan listrik yang terus berubah dengan cepat. Gelombang mikro bekerja dengan melewatkan radiasi

gelombang mikro pada molekul air, lemak, maupun gula yang sering terdapat pada bahan makanan. Molekul-molekul ini akan menyerap energi elektromagnetik tersebut. Proses penyerapan energi ini disebut sebagai pemanasan dielektrik. Molekul-molekul pada makanan bersifat dipol elektrik, artinya molekul tersebut memiliki muatan negatif pada satu sisi dan muatan positif pada sisi yang lain. Akibatnya, dengan kehadiran medan elektrik yang berubah-ubah yang diinduksikan melalui gelombang mikro, masing-masing sisi akan berputar untuk saling mensejajarkan diri satu sama lain. Pergerakan molekul ini akan menciptakan panas seiring dengan timbulnya gesekan antar molekul. Energi panas yang dihasilkan oleh peristiwa inilah yang berfungsi sebagai agen pemanasan (Mandal dkk., 2007).



Gambar 4. Profil suhu pemanasan konvensional dan gelombang mikro

Pemanasan gelombang mikro melibatkan tiga konversi energi, yaitu konversi energi listrik menjadi energi elektromagnetik, energi elektromagnetik menjadi energi kinetik, dan energi kinetik menjadi energi panas. Poin kunci yang menjadikan energi gelombang mikro menjadi alternatif yang menarik guna menggantikan pemanasan konvensional adalah: pada pemanasan konvensional, pemanasan terjadi melalui gradien suhu, sedangkan pada pemanasan gelombang mikro, pemanasan terjadi melalui interaksi langsung antara material dengan gelombang mikro. Hal tersebut mengakibatkan transfer energi berlangsung lebih cepat, dan berpotensi meningkatkan kualitas produk (Zhang dan Hayward, 2006; Das dkk., 2009). Perbedaan profil suhu pemanasan konvensional dan gelombang mikro disajikan pada Gambar 4.

2.3.3 Faktor-faktor yang mempengaruhi ekstraksi berbantu gelombang mikro

Ekstraksi berbantu gelombang mikro dipengaruhi oleh:

1. Jenis pelarut

Penggunaan pelarut yang tepat merupakan hal fundamental guna mencapai hasil ekstraksi yang optimal. Pelarut dipilih berdasarkan pada kelarutan senyawa target, interaksi antara pelarut dengan matriks bahan serta kemampuan pelarut dalam menyerap energi gelombang mikro (Brachet dkk., 2002; Mandal dkk., 2007, Kauffman dkk., 2007). Ukuran kemampuan pelarut untuk menyerap energi gelombang mikro dan mengubahnya menjadi panas dinyatakan sebagai faktor disipasi ($\tan \delta$). Faktor disipasi dinyatakan dalam persamaan 8 (Mandal dkk., 2007):

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (8)$$

dimana ε'' adalah dielektrik loss yang mengindikasikan efisiensi pelarut dalam mengkonversi energi gelombang mikro menjadi panas dan ε' adalah konstanta dielektrik yang merupakan ukuran kemampuan pelarut untuk menyerap energi gelombang mikro. Nilai konstanta dielektrik dan faktor disipasi beberapa pelarut disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai konstanta dielektrik beberapa pelarut (Mandal dkk., 2007)

Pelarut	Konstanta dielektrik ε'
Aceton	20,7
Acetonitril	37,5
Etanol	24,3
Heksan	1,89
Metanol	32,6
2-propanol	19,9
Air	78,3

Tabel 2 menunjukkan bahwa kemampuan etanol dan metanol dalam menyerap energi gelombang mikro adalah lebih rendah daripada air karena nilai konstanta dielektriknya yang lebih rendah. Sementara itu, heksan dan pelarut lain yang kurang polar hanya akan melewatkan gelombang mikro sehingga tidak akan menghasilkan panas.

2. Volume pelarut

Volume pelarut merupakan faktor yang mempengaruhi ekstraksi berbantu gelombang mikro. Secara umum, volume pelarut harus cukup guna meyakinkan bahwa bahan yang akan diekstrak terendam seluruhnya didalam pelarut. Volume pelarut yang lebih banyak dapat meningkatkan perolehan ekstrak dalam ekstraksi konvensional, namun demikian dalam ekstraksi berbantu gelombang mikro, volume pelarut yang lebih banyak dapat menghasilkan rendemen yang lebih rendah (Mandal dkk., 2007; Kaufmann dkk., 2007; Mandal dkk., 2009).

3. Waktu ekstraksi

Secara umum, dengan semakin meningkatnya waktu ekstraksi, maka jumlah analit terekstrak akan semakin tinggi. Namun bila dibandingkan dengan metode yang lain, ekstraksi dengan pemanasan gelombang mikro membutuhkan waktu yang jauh lebih singkat. Seringkali waktu ekstraksi 15-20 menit memberikan hasil yang baik. Bahkan pada ekstraksi pektin dari apel hanya membutuhkan waktu 40 detik untuk memperoleh hasil ekstraksi yang optimum (Wang dkk., 2007).

4. Daya

Daya mikrowave dan waktu merupakan dua faktor yang saling mempengaruhi. Kombinasi daya yang rendah dan waktu ekstraksi yang panjang merupakan pilihan yang bijak mengingat kombinasi tersebut dapat menghindari terjadinya degradasi termal produk. Secara umum, efisiensi ekstraksi dengan waktu ekstraksi yang singkat akan meningkat seiring dengan meningkatnya daya mikrowave dari 30-150 W (Shu dan Ko, 2003). Namun demikian pada daya yang

lebih tinggi (400-1200W), variasi daya tidak memberikan pengaruh yang nyata pada rendemen ekstraksi (Gao dkk., 2006).

2.4 Perpindahan Massa Pada Ekstraksi

2.4.1 Perpindahan massa ekstraksi padat-cair

Mekanisme perpindahan massa dalam proses ekstraksi suatu solut yang terdapat dalam suatu padatan oleh suatu zat cair hingga dicapai kondisi kesetimbangan berlangsung dalam tiga tahapan yang berkesinambungan, yakni:

1. Perubahan fase solut terjadi saat solut berubah dari fase padat ke fase cair. Pelarutan solut terjadi muncul melalui interface padat-cair. Fenomena ini dianggap terjadi secara cepat dan tidak mempengaruhi laju ekstraksi secara keseluruhan
2. Solut terdifusi ke dalam pelarut yang terdapat dalam pori-pori padatan. Proses perpindahan solut dari dalam partikel padat ke permukaan berlangsung karena adanya gradien konsentrasi antara interface padat-cair dan permukaan luar padatan. Pelarut yang ada dalam pori tetap berada pada keadaan stasioner, sehingga proses perpindahan solut dari zona dengan konsentrasi yang lebih besar ke bagian luar akan terjadi melalui proses difusi molekular. Laju perpindahan massa tahap ini dinyatakan dalam persamaan 9 (Ibarz dan Canovas, 2003):

$$N_{AS} = -D_e \cdot A \cdot \frac{dC}{dr} \quad (9)$$

dengan

N_{AS} = fluks massa ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)

D_e = difusifitas solut ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

A = luas permukaan kontak secara difusi (m^2)

C = konsentrasi solut dalam larutan ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

r = jarak perpindahan massa (m)

3. Ketika solut mencapai permukaan partikel, solut berpindah ke dalam larutan karena ada gradien konsentrasi. Laju perpindahan massa di fase larutan dinyatakan dalam persamaan 10 (Ibarz dan Canovas, 2003):

$$N_{AS} = K_{La}V(C_S - C) = \frac{dM}{dt} \quad (10)$$

Dengan:

M = massa solut yang berpindah (kg)

V = volume pelarut (m³)

t = waktu (s)

C_s = konsentrasi solut pada permukaan padat, yang setimbang dengan konsentrasi solut dalam larutan jenuh (kg.m⁻³)

K_{La} = koefisien perpindahan massa volumetrik (s⁻¹)

2.4.2 Model perpindahan massa ekstraksi alkaloid gadung

Peristiwa ekstraksi alkaloid dari tepung gadung dianggap sebagai rangkaian peristiwa perpindahan massa yang meliputi:

1. Difusi alkaloid dari dalam padatan ke permukaan padatan.
2. Perpindahan massa alkaloid dari permukaan padatan ke cairan pelarut dalam pori-pori padatan.
3. Difusi alkaloid di dalam cairan pelarut.

Kecepatan ekstraksi padat cair tergantung pada dua tahapan pokok yaitu difusi dari dalam padatan ke permukaan padatan dan perpindahan massa dari permukaan padatan ke cairan. Jika perbedaan kecepatan kedua tahap hampir sama, maka kecepatan ekstraksi ditentukan oleh kedua proses tersebut. Jika perbedaan kecepatan kedua tahapan cukup besar, maka kecepatan ekstraksi ditentukan oleh kecepatan proses yang paling lambat (Sediawan dan Prasetya, 1997).

Pada ekstraksi alkaloid dari tepung gadung ini, ukuran butir padatan dibuat sangat kecil. Akibatnya, proses difusi alkaloid dari dalam permukaan padatan dapat dianggap sangat cepat sehingga dapat diabaikan. Oleh karena itu, proses transfer

massa dari permukaan padatan ke cairan menjadi proses yang menentukan (Smith, 1981; Sediawan dan Prasetya, 2007).

Kecepatan transfer massa volumetris alkaloid dari permukaan padatan ke cairan mengikuti persamaan 10, dengan C_S adalah konsentrasi alkaloid pada permukaan padatan yang setimbang dengan konsentrasi solut dalam larutan jenuh, C^* . Persamaan 10 juga dapat dinyatakan dalam bentuk:

$$N_{AS} = K_{La}V(C^* - C) \quad (11)$$

Hubungan antara konsentrasi solut dalam larutan jenuh dengan kadar awal solut dalam padatan (C^0), kadar solut dalam sisa sampel pada waktu tak hingga (C^∞) dan massa sampel awal (m) dapat dinyatakan dalam persamaan:

$$m.(C^0 - C^\infty) = VC^* \quad (12.a)$$

$$\frac{m.(C^0 - C^\infty)}{V} = C^* \quad (12.b)$$

Neraca massa alkaloid total di larutan dinyatakan dalam persamaan:

$$N_{AS} = \frac{d(VC)}{dt} \quad (13)$$

Diferensial total dari persamaan (13) adalah :

$$N_{AS} = C \frac{d(V)}{dt} + V \frac{d(C)}{dt} \quad (14)$$

Karena tidak terjadi perubahan volume pada pelarut, maka persamaan (14) dapat disederhanakan menjadi:

$$N_{AS} = V \frac{d(C)}{dt} \quad (15)$$

Persamaan (15) dan (12.b) disubstitusikan ke persamaan (11) untuk memperoleh:

$$V \frac{d(C)}{dt} = K_{La}V \left(\frac{m.(C^0 - C^\infty)}{V} - C \right) \quad (16)$$

Persamaan (16) dapat disusun ulang menjadi :

$$\frac{d(C)}{dt} + K_{La}.C = K_{La} \left(\frac{m.(C^0 - C^\infty)}{V} \right) \quad (17)$$

Jika $A = K_{La}$ dan $B = K_{La} \left(\frac{m.(C^0 - C^\infty)}{V} \right)$, maka persamaan (17) dapat diubah menjadi :

$$\frac{dC}{dt} + AC = B \quad (18)$$

Persamaan (18) merupakan persamaan diferensial ordiner orde 1. Penyelesaian secara analitis dengan kondisi batas saat $t = 0$, $C = 0$ dan saat $t = t$, $C = C$ diperoleh :

$$C = \frac{B}{A} - \frac{B}{A} e^{(-At)} \quad (19)$$

Nilai K_{La} dapat diperoleh melalui optimasi satu variabel dengan bantuan piranti lunak hitungan MATLAB. Optimasi dilakukan untuk memperoleh sum square of errors (SSE) atau jumlah kuadrat selisih antara C hitungan (C_{hit}) dengan C percobaan ($C_{perc.}$) yang terkecil.

$$SSE = \sum (C_{hit} - C_{perc})^2 \quad (20)$$

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Secara garis besar rangkaian penelitian yang dilakukan meliputi 3 tahapan yakni persiapan bahan baku, proses ekstraksi dan kajian perpindahan massa. Persiapan bahan baku meliputi proses penepungan terhadap umbi gadung hingga diperoleh tepung gadung dengan ukuran 100 mesh serta analisis proksimat terhadap tepung gadung. Analisis proksimat meliputi analisis kadar air kesetimbangan, kadar lemak, kadar protein, kadar mineral dan kadar alkaloid total bahan baku. Proses ekstraksi yang dilakukan meliputi proses pemilihan pelarut berdasarkan perhitungan parameter kelarutan Hildebrand yang diestimasi menggunakan metode kontribusi gugus fungsional (Kang dkk., 2001; Stefanis dan Panayiotou, 2008), ekstraksi guna menentukan kondisi optimum dan ekstraksi guna mendapatkan data pada penentuan koefisien perpindahan massa. Penelitian pendahuluan dilakukan guna mendapatkan waktu yang relatif baik bagi ekstraksi alkaloid tepung gadung. Kajian perpindahan massa meliputi optimasi satu variabel terhadap persamaan perpindahan massa yang dilakukan dengan menggunakan bantuan piranti hitung Matlab. Rangkaian penelitian disajikan pada Gambar 5.

3.2. Rancangan Variabel dan Optimasi

Variabel proses yang dikaji dan dioptimasi meliputi konsentrasi etanol, rasio pelarut-bahan baku dan daya. Percobaan ekstraksi pada penentuan kondisi optimum variabel proses terdiri dari 13 run percobaan dengan distribusi perlakuan sebagaimana tertera pada Tabel 3 dan Tabel 4.

3.3 Bahan Penelitian

Bahan utama penelitian ini adalah umbi gadung yang diperoleh dari kebun rakyat di daerah Gunungpati. Bahan lain yang digunakan adalah bahan kimia yang berfungsi sebagai pelarut yakni etanol teknis 96% dan air serta bahan guna keperluan analisis berupa asam asetat, etanol PA dari Merck dan amonium hidroksida. Bahan-bahan kimia dibeli dari toko penyalur bahan kimia yakni CV Jurus Maju. Air suling diambil dari reverse osmosis unit di Jurusan Teknik Kimia, FT-UNDIP.

3.4 Alat Penelitian

Alat utama penelitian ini adalah alat ekstraksi berupa mikrowave merk MAXIM Electric tipe MXMC-01 yang telah dimodifikasi dengan dilengkapi labu alas bulat, pengaduk dan pendingin (Gambar 6). Alat lain yang dipergunakan meliputi: oven, alat penyaring, hot plate stirrer, timbangan digital merk Ohaus Pioneer tipe AV213R dan peralatan gelas.



Gambar 6. Ekstraktor berbantu gelombang mikro

3.5. Prosedur percobaan

3.5.1 Ekstraksi pada penentuan kondisi optimum

Sebanyak 50 gram tepung gadung kering dengan ukuran 100 mesh dimasukkan ke dalam labu dan ditambahkan 500 mL etanol dengan konsentrasi 96%. Ekstraksi berbantu gelombang mikro pada daya 100 W, kecepatan pengadukan 120

rpm dan waktu ekstraksi 20 menit mulai dijalankan. Setelah ekstraksi berakhir, tepung gadung di fasa rafinat dipisahkan dari fasa ekstrak melalui proses penyaringan dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 50⁰C. Setelah kering, tepung gadung tersebut dianalisis kadar alkaloidnya. Fasa ekstrak didistilasi pada suhu 80⁰C untuk merecoveri pelarut. Selanjutnya ekstrak dikeringkan dalam oven pada suhu 50⁰C dan dicatat beratnya serta dianalisis kadar alkaloidnya. Percobaan-percobaan selanjutnya dilakukan dengan prosedur yang sama, dengan variabel sesuai Tabel 3 dan 4.

3.5.2 Ekstraksi pada penentuan data perpindahan massa

Ekstraksi pada penentuan data perpindahan massa dilakukan pada kondisi optimum proses. Proses ekstraksi dimulai dengan memasukkan 50 gram tepung gadung berukuran 100 mesh ke dalam labu. Kemudian, ditambahkan pelarut dengan rasio pelarut-bahan baku optimum (Ropt) dan konsentrasi etanol optimum (Kopt). Ekstraksi berbantu gelombang mikro pada daya optimum (Dopt), kecepatan pengadukan 120 rpm dan waktu ekstraksi 20 menit mulai dijalankan. Setiap interval waktu 2,5 menit diambil sampel untuk dianalisis kadar alkaloidnya. Pengambilan sampel dilakukan hingga waktu ekstraksi mencapai 35 menit.

3.6 Analisis data

Data yang diperoleh dari hasil percobaan akan berupa data: berat alkaloid bahan, berat ekstrak, berat alkaloid ekstrak dan berat alkaloid pada rafinat. Data tersebut akan diolah guna mendapatkan data olah berupa: rendemen, selektivitas dan berat alkaloid hilang. Rendemen, selektivitas, dan berat alkaloid hilang dihitung berdasarkan rumus:

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{berat alkaloid ekstrak}}{\text{berat alkaloid bahan}} \cdot 100\% \quad (21)$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{berat alkaloid ekstrak}}{\text{berat ekstrak}} \cdot 100\% \quad (22)$$

$$\text{Alkaloid hilang} = (\text{alkaloid bahan} - (\text{alkaloid ekstrak} + \text{alkaloid rafinat})) \quad (23)$$

Data hasil ekstraksi pada penentuan kondisi optimum dianalisis dengan cara deskriptif. Sedangkan pada kajian perpindahan massa, nilai koefisien perpindahan massa K_{la} pada persamaan (17) tidak dapat dihitung langsung berdasarkan data C_A dan t . Nilai K_{la} diperoleh melalui optimasi satu variabel dengan bantuan piranti lunak hitungan MATLAB. Optimasi dilakukan untuk memperoleh sum square of errors (SSE) atau jumlah kuadrat selisih antara C hitungan (C_{hit}) dengan C percobaan ($C_{perc.}$) yang terkecil .

3.7 Prosedur analisis

Analisis kadar air dilakukan menggunakan metode gravimetri, analisis kadar protein menggunakan metode *Kjeldahl*, analisis kadar lemak menggunakan metode soxhlet (*exhaustive extraction*), analisis alkaloid dilakukan dengan metode gravimetri (Adeniyi, 2009) dan analisis kadar mineral dilakukan menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS) model AA-646 dari Shimadzu Corp.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Bahan Baku

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah tepung gadung, yang diolah dari umbi gadung yang berasal dari perkebunan rakyat di Gunungpati. Hasil analisis proksimat tepung gadung disajikan pada Tabel 5.

Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar karbohidrat dan kadar protein tepung gadung yang digunakan pada penelitian ini lebih rendah dari kadar karbohidrat tepung gadung yang dilaporkan oleh peneliti lain. Adapun kadar abu tepung gadung yang digunakan dalam penelitian ini jauh lebih besar dibandingkan kadar abu tepung gadung yang dilaporkan peneliti lain. Secara kuantitatif nilai kadar abu dapat berasal dari mineral dalam umbi segar, pemakaian pupuk, dan dapat juga berasal dari kontaminasi tanah dan udara selama pengolahan (Richana dan Sunarti, 2004). Komposisi proksimat suatu bahan dari spesies yang sama bisa berbeda-beda karena dipengaruhi oleh iklim, kondisi tanah tempat tumbuh, umur panen umbi, dan waktu pemanenan (Richana dan Sunarti, 2004).

Tabel 5. Komposisi proksimat tepung gadung

Komponen	Surhaini dkk., 2009	Penelitian ini
Air	5,50	6,81
Karbohidrat	88,30	81,04
Lemak	0,20	0,22
Protein	5,30	2,12
Abu	0,60	10,12

Analisis kadar mineral terhadap tepung gadung meliputi analisis kadar kadmium, tembaga, dan besi. Kadar kadmium pada tepung gadung mencapai 0,2 mg/kg. Nilai tersebut masih dibawah batas cemaran logam berat yang diperbolehkan ada dalam bahan pangan. Sebagai contoh batas cemaran kadmium pada beras dan tepung beras adalah 0,4 mg/kg (SNI 7387, 2009). Kadar tembaga pada tepung gadung mencapai 5 mg/kg. Nilai tersebut jauh dibawah batas maksimal kadar tembaga yang diperbolehkan pada tepung, sebagai contoh kadar tembaga maksimal yang diperbolehkan ada pada tepung sagu adalah 10 mg/Kg (SNI 01-3729, 2005). Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar besi tepung gadung adalah 22 mg/kg. SNI 3751 tahun 1995 mengenai fortifikasi tepung terigu menyebutkan bahwa kadar besi minimal pada fortifikasi tepung terigu adalah 50 mg/kg. Oleh karena itu tepung gadung dapat dijadikan sebagai pangan pembawa fortikan khususnya senyawa besi.

Analisis kadar alkaloid bahan dilakukan menggunakan metode gravimetri (Adeniyi, 2009). Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar alkaloid tepung gadung mencapai 0,1036%. Kadar alkaloid gadung pada penelitian ini 10 kali lebih banyak dibandingkan kadar alkaloid gadung dari Thailand yang dilaporkan oleh Webster dkk. (1984). Perbedaan kadar senyawa metabolit sekunder dapat disebabkan oleh beberapa hal, diantaranya waktu pemanenan, usia umbi, kondisi tanah, agroklimat dan distribusi geografis (Richana dan Sunarti, 2004; Mishra dkk., 2010).

4.2 Pemilihan Pelarut

Pemilihan pelarut merupakan hal yang fundamental guna mencapai proses ekstraksi yang optimal. Dasar pemilihan pelarut pada proses ekstraksi gelombang mikro adalah kelarutan senyawa target proses ekstraksi, interaksi antara pelarut dengan dengan matriks bahan serta sifat atau kemampuan pelarut dalam menyerap energi gelombang mikro yang ditandai dengan nilai konstanta dielektrik bahan (ϵ') (Brachet dkk., 2002; Mandal dkk., 2007, Kauffman dkk., 2007).

Parameter kelarutan merupakan suatu konsep yang dapat digunakan sebagai parameter pemilihan pelarut. Penggunaan parameter kelarutan dalam pemilihan pelarut adalah berdasar aturan kimia yang telah dikenal yakni “like dissolved like”. Jika gaya antar molekul antara molekul pelarut dan solut memiliki kekuatan yang mirip, maka pelarut tersebut merupakan pelarut yang baik bagi solut tersebut. Parameter kelarutan Hildebrand bagi senyawa polar dan senyawa yang memiliki ikatan hidrogen dinyatakan sebagai akar penjumlahan kuadrat dari parameter kelarutan parsial Hansen (Stefanis dan Panayiotou, 2008). Nilai parameter kelarutan Hansen komponen dispersi (δ_d), komponen polar (δ_p) dan komponen ikatan hidrogen (δ_{hb}) diestimasi menggunakan metode kontribusi gugus fungsional berdasar persamaan 5-7 (Stefanis dan Panayiotou, 2008; Kang, dkk., 2001).

Hasil estimasi parameter kelarutan Hildebrand menunjukkan bahwa nilai parameter kelarutan Hildebrand alkaloid gadung adalah 28,34 MPa^{1/2}. Nilai beberapa pelarut bagi alkaloid gadung disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Nilai konstanta dielektrik dan parameter kelarutan Hildebrand pelarut alkaloid gadung (Mandal dkk., 2007; Kang dkk., 2001)

Pelarut	Parameter kelarutan Hildebrand (MPa^{1/2})	Konstanta dielektrik ϵ'
Air	48,0	78,3
Metanol	29,7	32,6
Etanol	26,1	24,3
2-propanol	23,8	19,9
Aceton	19,7	20,7
Chloroform	18,7	4,81
Methyl Ether	18,6	5,0
Diethyl ether	15,4	4,3
Benzene	18,6	2,3
Petroleum ether	15,8	4,3

Alkaloid gadung diketahui dapat larut dalam air, alkohol, aceton dan kloroform serta sedikit larut dalam ether, benzene dan petroleum ether (Merck, 1999). Berdasarkan nilai parameter kelarutan alkaloid gadung dan pelarut, maka pelarut yang mungkin bisa digunakan dalam ekstraksi alkaloid gadung adalah air, metanol, etanol, 2-propanol, aceton dan kloroform.

Nilai konstanta dielektrik suatu bahan merupakan ukuran kemampuan pelarut dalam menyerap energi gelombang mikro (Tabel 6). Semakin tinggi nilai konstanta dielektrik bahan, maka kemampuan bahan untuk menyerap energi gelombang mikro semakin besar. Nilai konstanta dielektrik air adalah yang tertinggi dibandingkan etanol, metanol, aceton dan kloroform, sehingga dibawah pengaruh gelombang mikro, laju pemanasan air adalah yang paling cepat. Konstanta dielektrik kloroform adalah yang terendah, oleh karena itu kloroform tidak berpotensi sebagai pelarut yang baik bagi ekstraksi alkaloid gadung. Oleh karena itu, kandidat pelarut yang tersisa bagi ekstraksi alkaloid adalah air, metanol, etanol, 2-propanol dan aceton.

Metanol merupakan bahan kimia yang dapat mengakibatkan kebutaan, koma dan kematian. Sedangkan aceton dapat menyebabkan iritasi saluran pernafasan, pusing, lemah, dan gangguan sistem reproduksi. Berdasarkan pertimbangan keamanan bagi manusia, maka metanol dan aceton tidak lagi menjadi pilihan sebagai pelarut yang baik bagi ekstraksi alkaloid gadung.

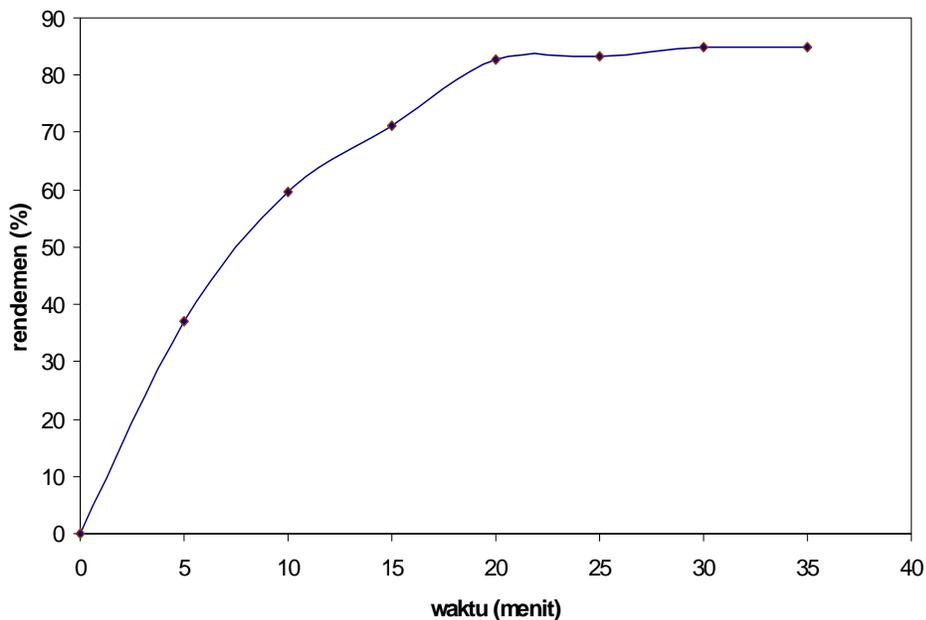
Berdasar pertimbangan bahwa jika dibandingkan dengan 2-propanol maka air dan etanol adalah pelarut yang lebih murah, mudah diperoleh, dan disukai konsumen (Gertenbach, 2002), maka pelarut terpilih mengerucut kearah air dan etanol.

4.3 Pengaruh Waktu Ekstraksi

Limapuluh gram tepung gadung diekstraks alkaloidnya menggunakan etanol 96% dengan rasio pelarut-bahan baku 10:1 pada daya 100 W. Pengaruh waktu ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap rendemen ditunjukkan pada Gambar 7.

Gambar 7 memperlihatkan bahwa rendemen semakin besar seiring dengan semakin lamanya waktu ekstraksi. Rendemen mampu mencapai 82,69% dari jumlah alkaloid awal pada waktu ekstraksi 20 menit. Rendemen pada waktu lebih dari 20 menit tidak menunjukkan perubahan yang berarti, sehingga 20 menit dapat dianggap sebagai waktu terbaik bagi proses ekstraksi alkaloid tepung gadung.

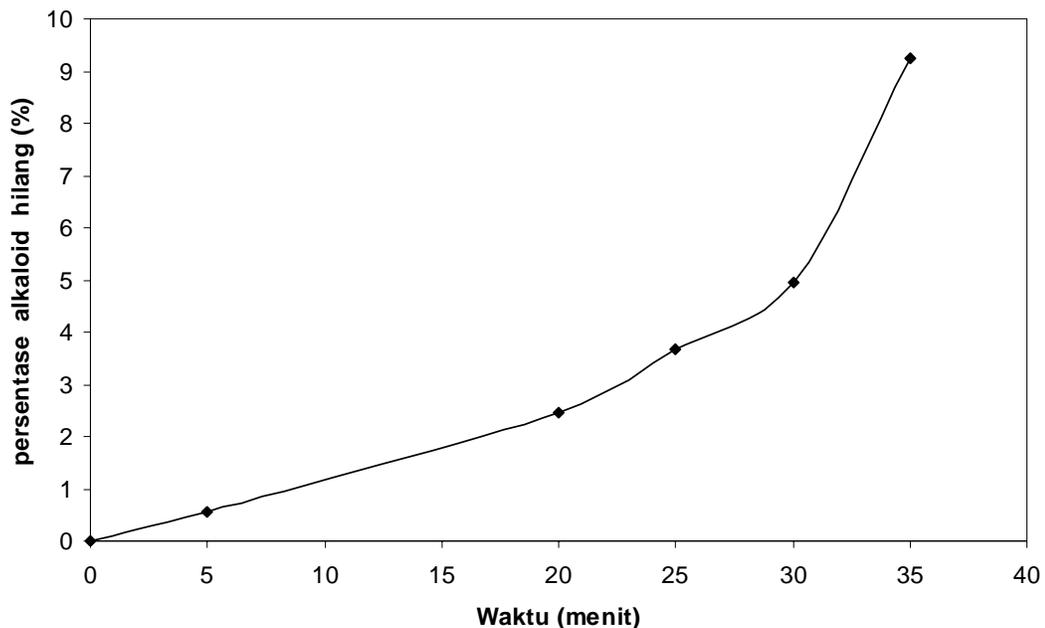
Hasil penelitian ini sejalan dengan hasil penelitian sejenis yang dilaporkan di literatur. Secara umum, waktu optimum dalam ekstraksi gelombang mikro berkisar antara 15-20 menit (Mandal dkk., 2007). Rostagno dkk. (2007) mengekstrak isoflavone pada tepung kedelai menggunakan etanol 50% pada suhu 50⁰C. Waktu yang dibutuhkan untuk mencapai rendemen optimum adalah 20 menit. Hasil senada juga ditunjukkan oleh Chen dkk. (2007). Mereka mengekstrak triterpenoid alkaloid dari *Ganoderma atrum* dengan pelarut etanol 95% pada suhu 70⁰C. Rendemen triterpenoid saponin meningkat seiring dengan meningkatnya durasi pada awal-awal ekstraksi dan mencapai titik maksimum yakni 1,066% pada waktu 20 menit.



Gambar 7. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap rendemen

Beberapa proses ekstraksi menggunakan gelombang mikro membutuhkan waktu yang lebih lama dari 20 menit. Bai dkk. (2006) mengekstrak triterpenoid dari akar *Actinidia deliciosa* menggunakan ekstraksi berbantu gelombang mikro. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses ekstraksi menggunakan gelombang mikro optimum pada waktu ekstraksi 30 menit dengan persentase triterpenoid yang terekstrak mencapai 84,69%. Namun demikian, tidak sedikit peneliti yang melaporkan bahwa waktu optimum proses ekstraksi dengan gelombang mikro adalah jauh lebih singkat. Dhobi dkk. (2009) menyatakan bahwa waktu optimum proses ekstraksi silybinin dalam 6 menit dengan rendemen ekstraksi mencapai 0,72% b/b. Hal senada juga dinyatakan oleh Wang dkk. (2007), dimana ekstraksi pektin dari apel membutuhkan waktu 40 detik untuk memperoleh hasil ekstraksi yang optimum.

Gambar 7 menunjukkan bahwa rendemen pada waktu ekstraksi lebih dari 20 menit adalah konstan. Namun demikian bila dilihat dari berat alkaloid pada rafinat maka seiring dengan meningkatnya waktu ekstraksi, maka berat alkaloid yang hilang adalah semakin besar (Gambar 8).



Gambar 8. Pengaruh waktu ekstraksi terhadap alkaloid yang hilang

Berat alkaloid yang hilang pada ekstraksi dengan gelombang mikro semakin besar setelah waktu ekstraksi lebih dari 20 menit. Hilangnya alkaloid pada waktu ekstraksi yang lama disebabkan alkaloid gadung mengalami dekomposisi akibat panas yang ditimbulkan oleh paparan gelombang mikro.

Bahwa waktu ekstraksi gelombang mikro yang lama mengakibatkan turunnya rendemen dan mengakibatkan terjadinya dekomposisi senyawa fitokimia juga dilaporkan oleh beberapa peneliti, diantaranya Chen dkk. (2007) dan Pan dkk. (2001). Chen dkk. (2007) menyatakan bahwa pada ekstraksi triterpenoid saponin dengan durasi ekstraksi melebihi waktu operasi optimumnya yakni melebihi waktu 20 menit, rendemen triterpenoid saponin turun seiring dengan semakin meningkatnya waktu ekstraksi. Hal tersebut disebabkan triterpenoid saponin mudah terdegradasi termal bila berada pada suhu yang tinggi dan waktu yang lama, oleh karenanya pada waktu ekstraksi yang lebih lama, triterpenoid saponin terdekomposisi. Hasil penelitian oleh Pan dkk. (2001) menunjukkan bahwa jika waktu ekstraksi berbantu gelombang mikro lebih dari 2 menit, persentase ekstraksi tanin cenderung turun karena tanin mudah terdekomposisi pada suhu tinggi dan waktu paparan yang lama.

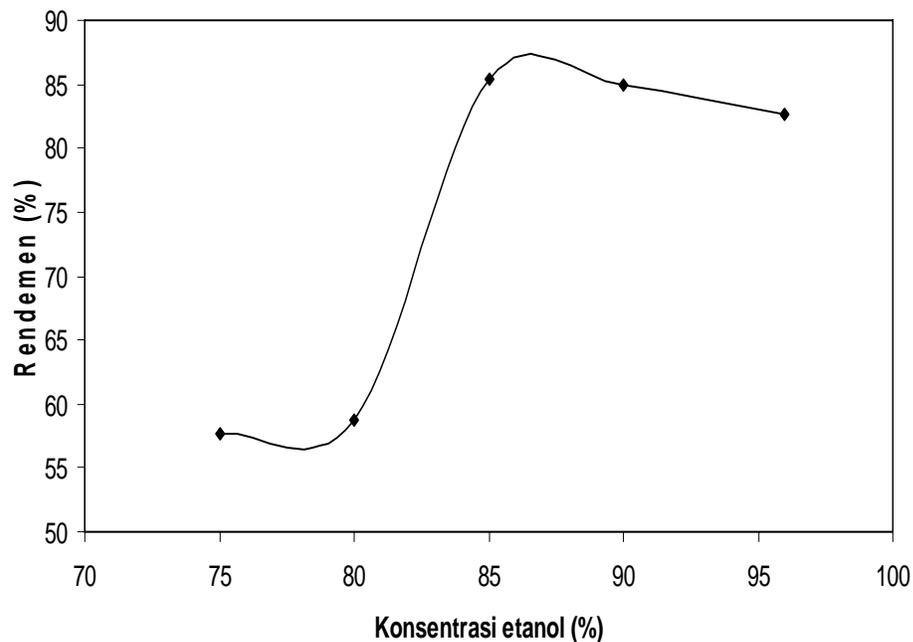
Tabel 7. Hasil ekstraksi pada berbagai waktu ekstraksi

Waktu ekstraksi (menit)	Berat ekstrak (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Selektivitas (%)
5	0,6041	0,2048	33,90
10	0,7450	0,3296	44,24
15	0,9297	0,3932	42,29
20	0,9662	0,4563	47,22
25	0,9953	0,4601	46,23
30	1,0047	0,4685	46,63
35	1,0171	0,4679	46,00

Hasil analisis terhadap berat ekstrak menunjukkan bahwa selektivitas ekstraksi berbantu gelombang mikro dengan lama ekstraksi 20 menit mencapai 47,22% (Tabel 7). Setelah waktu ekstraksi diatas 20 menit, selektivitas ekstraksi cenderung turun, hal itu disebabkan setelah mencapai waktu optimum, alkaloid terdekomposisi. Hal tersebut sesuai dengan data yang ditunjukkan oleh Gambar 8 dimana alkaloid yang hilang pada waktu ekstraksi lebih dari 20 menit adalah semakin besar.

4.4 Pengaruh Konsentrasi Etanol

Limapuluh gram tepung gadung diekstraksi menggunakan pelarut etanol dengan rasio pelarut-bahan baku 10:1 pada daya 100 W selama 20 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen tertinggi yakni 85,37% dicapai oleh proses ekstraksi dengan penggunaan pelarut etanol 85% (Gambar 9).



Gambar 9. Pengaruh konsentrasi etanol terhadap rendemen

Adanya sejumlah kecil air dapat meningkatkan proses perpindahan massa dengan jalan meningkatkan polaritas relatif pelarut sehingga dapat meningkatkan

kapasitas pelarutan, dan melalui pembengkakan material tanaman (effective swelling) akan berakibat terjadinya peningkatan luas permukaan bagi terjadinya interaksi antara pelarut dan solut (Pan dkk., 2001; Dhobi dkk., 2009; Wang dkk., 2010). Namun demikian, bila air berlebih maka akan terjadi pembengkakan berlebih. Pembengkakan berlebih akan menyebabkan terjadinya thermal stress yang berlebih akibat timbulnya panas yang cepat pada larutan. Akibatnya pada konsentrasi etanol yang lebih kecil, rendemen cenderung turun karena dengan terjadinya pembengkakan dan thermal stress yang berlebih maka semakin banyak pula alkaloid yang terdekomposisi.

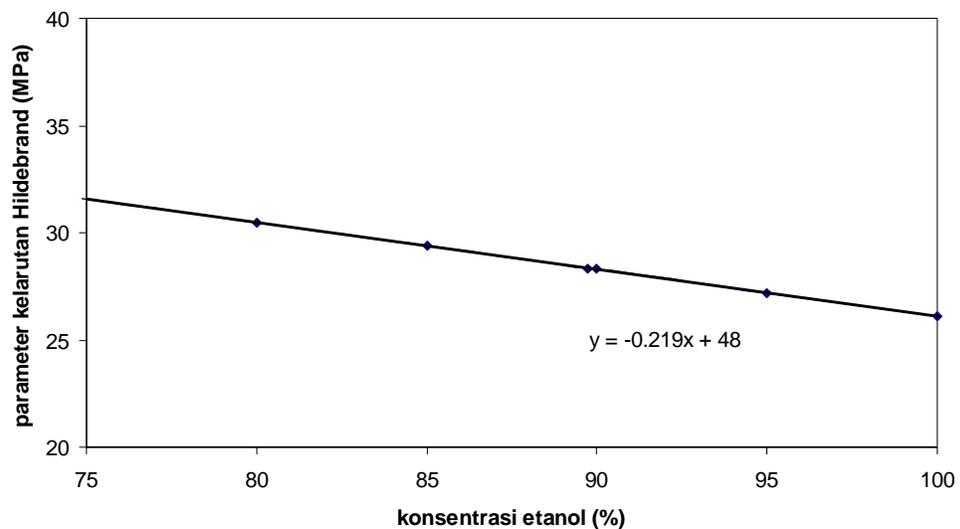
Hasil senada disampaikan oleh Pan dkk. (2001), Kwon dkk. (2003), dan Chen dkk. (2007). Chen dkk. (2007) mengekstrak triterpenoid dari *Ganoderma atrum*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen triterpenoid meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi etanol. Kwon dkk. (2003) meneliti mengenai pengaruh konsentrasi etanol terhadap rendemen saponin jahe. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen saponin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi etanol dari 60-75%. Pan dkk. (2001) melakukan kajian terhadap pengaruh konsentrasi etanol dalam ekstraksi tanshiones dari akar *Salvia miltiorrhiza bunge*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen tertinggi dicapai dalam ekstraksi menggunakan etanol dengan konsentrasi 95%. Mereka menyatakan bahwa air dapat merasuki akar *Salvia miltiorrhiza bunge* dengan mudah, sehingga meningkatkan kemampuannya dalam menyerap energi gelombang mikro.

Selain mengakibatkan pembengkakan berlebih pada material tanaman dan mengakibatkan turunnya rendemen, semakin rendahnya konsentrasi etanol juga menyebabkan turunnya selektivitas ekstraksi (Tabel 8). Hal itu disebabkan pada konsentrasi etanol yang rendah, senyawa selain alkaloid seperti glukosida, protein dan pati semakin mudah larut. Hal senada disampaikan oleh Xiang dkk. (2010), dimana dinyatakan bahwa pada konsentrasi etanol yang rendah, protein, pati dan glukosida semakin mudah larut sehingga mengakibatkan turunnya perolehan ekstrak saponin.

Tabel 8. Selektivitas ekstraksi pada berbagai konsentrasi etanol

Konsentrasi etanol (%)	Berat ekstrak (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Selektivitas (%)
96	0,9662	0,4563	47,22
90	0,9642	0,4691	48,65
85	0,9450	0,4711	49,85
80	0,9182	0,3242	35,30
75	0,9137	0,3179	34,79

Berdasarkan data parameter kelarutan Hildebrand pelarut serta hasil perhitungan parameter kelarutan Hildebrand alkaloid gadung yang bernilai $28,34 \text{ MPa}^{1/2}$, maka secara teoritis konsentrasi pelarut yang paling optimum adalah etanol dengan konsentrasi 89,74% (Gambar 10). Bila dibandingkan dengan data percobaan, dimana konsentrasi optimum adalah pada konsentrasi etanol 85%, maka perbedaan tersebut disebabkan oleh pengaruh adanya bahan lain selain alkaloid dan pelarut didalam sistem ekstraksi seperti adanya lemak, protein, saponin dan (Setyowati dan Siagian, 2004).

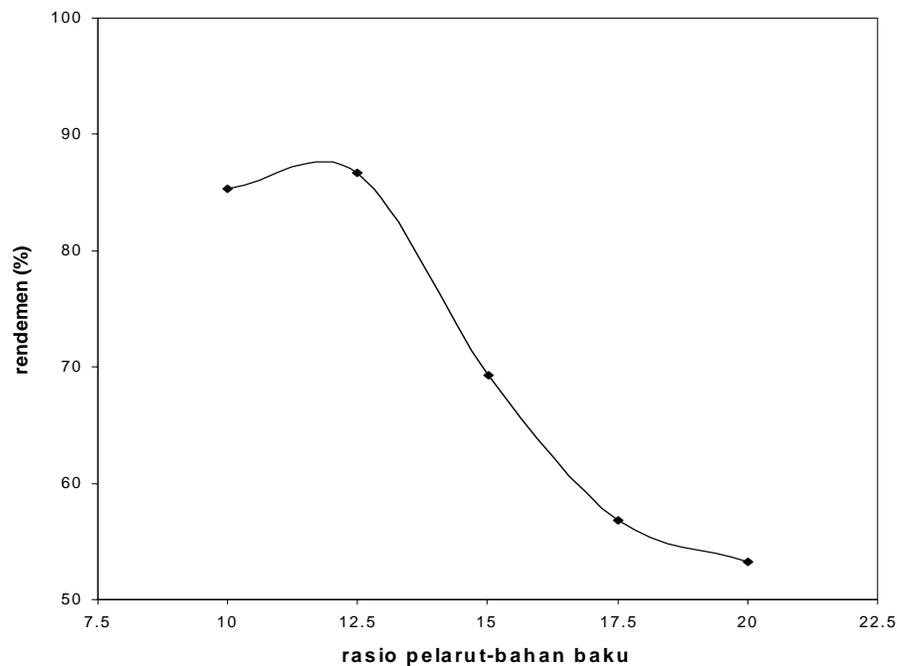


Gambar 10. Nilai parameter kelarutan Hildebrand etanol

4.5 Pengaruh Rasio Pelarut-Bahan Baku

Volume pelarut merupakan hal yang harus diperhatikan dalam suatu proses ekstraksi. Volume pelarut harus cukup guna meyakinkan bahwa seluruh bahan terendam dalam pelarut (Mandal dkk., 2007). Umumnya dalam teknik ekstraksi konvensional, rasio pelarut-bahan baku yang lebih besar akan meningkatkan perolehan ekstrak, namun dalam ekstraksi gelombang mikro rasio pelarut-bahan baku yang lebih besar dapat mengakibatkan turunnya perolehan ekstrak (Mandall dkk., 2007; Chen dkk., 2007; Pan dkk., 2001; Wang dkk., 2010). Selain berakibat pada turunnya rendemen, dari segi ekonomis, jumlah pelarut yang berlebih juga tidak menguntungkan karena berakibat pada tingginya biaya bahan baku dan pemurnian.

Guna mengetahui pengaruh rasio pelarut-bahan baku terhadap rendemen ekstraksi alkaloid tepung gadung, percobaan dilakukan dengan meningkatkan rasio pelarut-bahan baku dari 10:1-20:1. Data pengaruh rasio pelarut-bahan baku terhadap rendemen disajikan pada Gambar 11.



Gambar 11. Pengaruh rasio pelarut-bahan baku terhadap rendemen

Gambar 11 menunjukkan bahwa rendemen tertinggi yakni 86,66% dicapai pada ekstraksi dengan rasio pelarut-bahan baku 12,5:1. Ekstraksi dengan rasio pelarut-bahan baku lebih besar dari 12,5:1 menghasilkan rendemen yang lebih rendah. Hal itu mungkin disebabkan pada rasio pelarut-bahan baku yang lebih tinggi, volume pelarut jauh lebih banyak, demikian juga dengan volume air yang terdapat didalam campuran pelarut. Adanya air yang berlebih mengakibatkan terjadinya pembengkakan berlebih (*excessive swelling*) pada material yang diekstraksi yang berakibat timbulnya *thermal stress* yang berlebih yang disebabkan oleh timbulnya panas yang cepat pada larutan akibat dari penyerapan gelombang mikro oleh air. *Thermal stress* yang berlebih akan berakibat negatif terhadap senyawa-senyawa fitokimia (Chen dkk., 2007; Wang dkk., 2010).

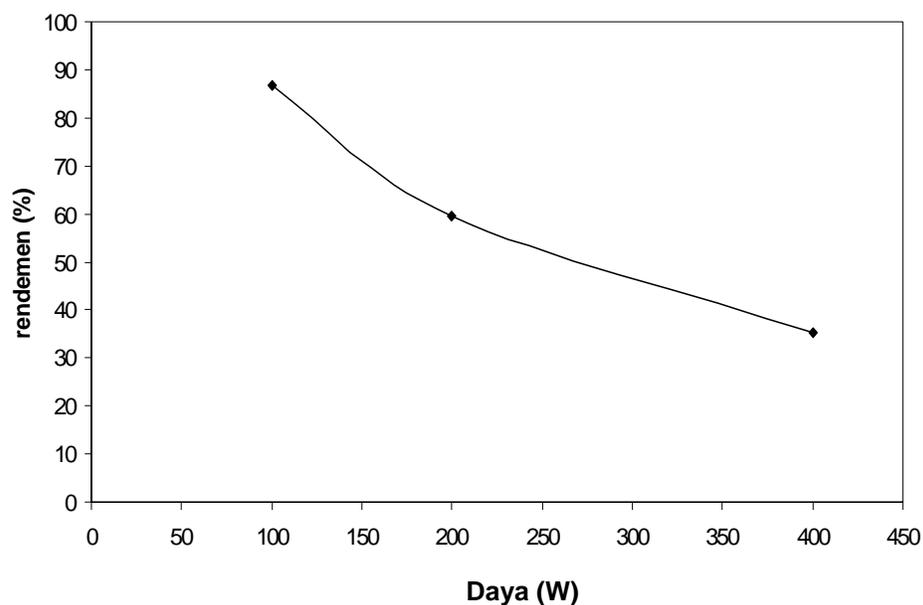
Hasil senada disampaikan beberapa peneliti, diantaranya Chen dkk. (2007) dan Wang dkk. (2010). Chen dkk. (2007) melaporkan bahwa pada ekstraksi triterpenoid saponin dari *Ganoderma atrum* dengan menggunakan etanol 70%, rendemen optimum dicapai pada rasio pelarut-bahan baku 25:1. Wang dkk. (2010) melaporkan bahwa pada rasio pelarut-bahan baku lebih dari 30:1, rendemen flavanoid dari ekstraksi berbantu gelombang mikro adalah cenderung semakin turun.

4.6 Pengaruh Daya Pada Alat Pembangkit Gelombang Mikro

Daya pada alat pembangkit gelombang mikro serta lama waktu ekstraksi merupakan dua faktor yang saling mempengaruhi. Kombinasi daya yang rendah dan waktu ekstraksi yang panjang merupakan pilihan yang bijak mengingat kombinasi tersebut dapat menghindari terjadinya degradasi termal produk (Mandal dkk., 2009). Secara umum, efisiensi ekstraksi meningkat seiring dengan meningkatnya daya mikrowave dari 30-150 W (Shu dan Ko, 2003). Meningkatnya efisiensi pada daya rendah dicapai pada ekstraksi dengan durasi yang singkat. Namun demikian pada daya yang lebih tinggi (400-1200W), variasi daya tidak memberikan pengaruh yang nyata pada rendemen ekstraksi (Gao dkk., 2006).

Pada penelitian ini hasil terbaik diberikan pada ekstraksi dengan daya microwave yang rendah yakni 100 W. Semakin tinggi daya yang digunakan, maka rendemen semakin rendah (Gambar 12).

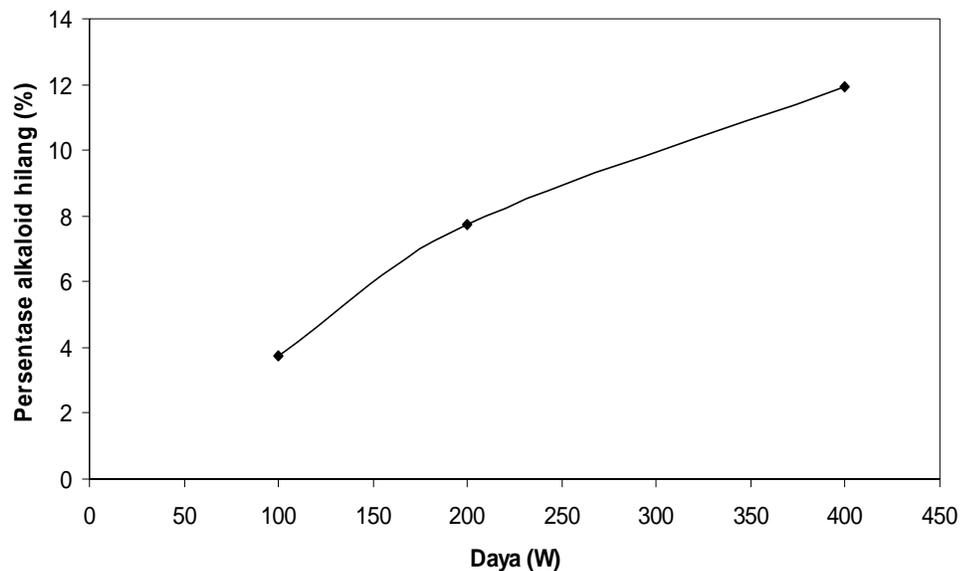
Hasil yang senada dilaporkan oleh Fernandes dkk. (2001). Mereka mengesktrak senyawa organoklorin dari sedimen laut. Ekstraksi senyawa organoklorin pada daya yang lebih tinggi mengakibatkan turunnya perolehan ekstrak. Fernandes dkk. (2001) menyatakan bahwa energi gelombang mikro mempengaruhi laju ekstraksi dan juga berpengaruh terhadap penguapan senyawa analit. Turunnya perolehan ekstrak pada ekstraksi senyawa organoklorin mungkin disebabkan terjadinya penguapan senyawa organoklorin akibat kenaikan temperatur yang tinggi selama proses ekstraksi pada daya tinggi.



Gambar 12. Pengaruh daya terhadap rendemen

Ada tiga kemungkinan yang menyebabkan turunnya rendemen pada daya yang lebih tinggi. Kemungkinan tersebut adalah pada daya tinggi dan waktu paparan yang lama alkaloid gadung terdekomposisi dan atau turun solubilitasnya.

Mandal dkk. (2007) menyatakan bahwa sebagian besar senyawa fitokimia mudah terdekomposisi oleh panas. Demikian halnya dengan alkaloid. Alkaloid umumnya bersifat basa. Kebiasaan alkaloid menyebabkannya mudah mengalami dekomposisi terutama oleh panas (Lenny, 2006). Hal senada dikemukakan oleh Chen dan Lin. (2007). Mereka melakukan penelitian mengenai pengaruh panas terhadap alkaloid beberapa spesies dioscorea. Alkaloid dioscorea merupakan simpanan protein utama yang mencapai 80-85% dari protein total. Pemanasan terhadap ekstrak dioscorea pada suhu 50⁰C mengakibatkan turunnya konsentrasi protein. Pemanasan pada suhu 60⁰C mengakibatkan turunnya solubilitas protein dan pada suhu 80⁰C intensitas alkaloid susah dideteksi. Sedangkan pemanasan pada suhu lebih dari 90⁰C, alkaloid telah terdenaturasi atau terdekomposisi.



Gambar 13. Alkaloid yang hilang pada ekstraksi dengan berbagai daya

Apabila daya tinggi dan waktu paparan yang lama hanya menyebabkan turunnya solubilitas dari alkaloid gadung, maka dengan semakin besarnya daya yang digunakan, perolehan ekstrak akan semakin rendah, alkaloid yang hilang tetap kecil dan kadar alkaloid pada tepung gadung dirafinat tetap besar. Apabila daya tinggi dan waktu paparan yang lama hanya menyebabkan alkaloid terdekomposisi, maka

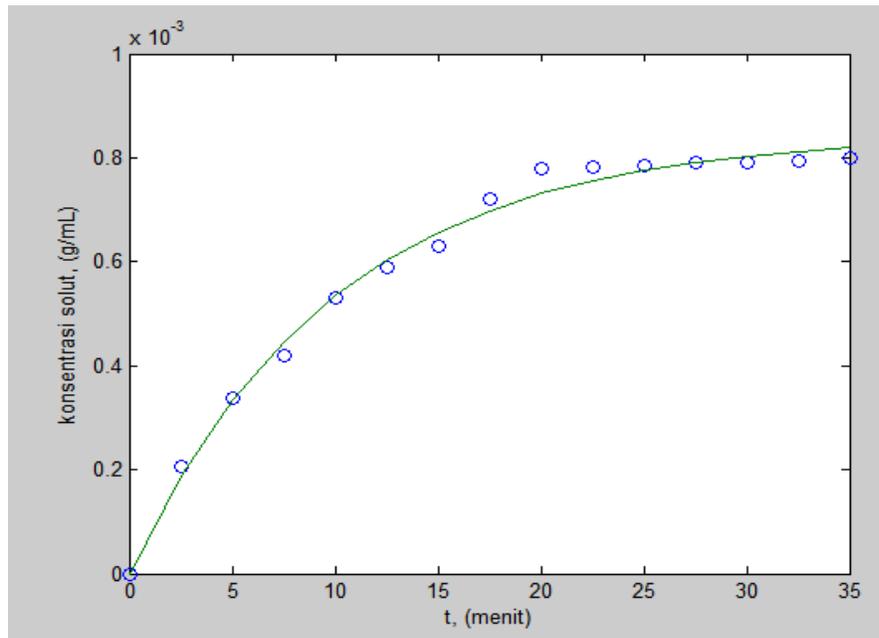
semakin besar daya maka perolehan ekstrak semakin rendah, berat alkaloid yang hilang semakin besar dan kadar alkaloid pada tepung gadung dirafinat semakin rendah. Apabila daya tinggi dan waktu paparan yang lama menyebabkan turunnya solubilitas alkaloid dan terdekomposisinya alkaloid, maka semakin besar daya yang digunakan maka perolehan ekstrak semakin rendah, berat alkaloid yang hilang semakin besar dan kadar alkaloid pada tepung dirafinat semakin besar.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa semakin besar daya yang digunakan, perolehan ekstrak semakin rendah, berat alkaloid yang hilang semakin besar dan kadar alkaloid pada rafinat semakin besar (Gambar 13). Oleh karena itu disimpulkan bahwa pada daya yang tinggi, solubilitas alkaloid gadung turun dan terdekomposisi.

4.7 Model Perpindahan Massa Ekstraksi Alkaloid Tepung Gadung

Data yang digunakan untuk menentukan koefisien perpindahan massa diperoleh dari ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap alkaloid tepung gadung yang dilakukan dengan kondisi operasi sebagai berikut: berat tepung gadung 50 g, konsentrasi etanol 85%, rasio pelarut-bahan baku 12,5:1, daya 100W, pengadukan 120 rpm dan waktu ekstraksi dari 5 hingga 35 menit. Seperti yang diharapkan, konsentrasi alkaloid dalam ekstrak semakin lama semakin tinggi (Gambar 14), hal tersebut dikarenakan waktu kontak antara solut dengan pelarut yang semakin lama.

Model perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung selanjutnya diverifikasi dengan data percobaan. Hasil verifikasi tersebut disajikan pada Gambar 14. Gambar 14 menunjukkan bahwa laju ekstraksi pada awal-awal ekstraksi adalah sangat cepat. Namun setelah waktu ekstraksi lebih dari 20 menit, tidak ada peningkatan ekstrak yang diperoleh. Model yang diajukan cocok dengan data percobaan dengan konstanta A dan B yang ditemukan adalah $0,10061$ dan $8,49 \cdot 10^{-5}$, serta SSE dari model adalah $6,45 \cdot 10^{-9}$, sehingga bentuk akhir model matematika perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung adalah $C = 0,0008 - 0,0008 \cdot e^{-0,10061 \cdot t}$. Seperti terlihat pada Gambar 14, garis penuh (full filne) merepresentasikan model yang diajukan dan sebagian besar data menempel pada garis tersebut.



Gambar 14. Perbandingan profil konsentrasi solut percobaan dan perhitungan

Koefisien perpindahan massa (K_{la}) pada model perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung ini adalah $0,10061 \text{ s}^{-1}$. Nilai K_{la} pada ekstraksi berbantu gelombang mikro ini lebih besar daripada nilai K_{la} yang dilaporkan pada ekstraksi dengan pemanasan listrik, diantaranya yaitu $0,0055 \text{ s}^{-1}$ (Samun, 2008). Semakin besar nilai K_{la} maka semakin cepat laju perpindahan massa pada proses ekstraksi, oleh karena itu untuk memperoleh rendemen yang sama, apabila dibandingkan dengan proses ekstraksi dengan pemanasan konvensional maka proses ekstraksi berbantu gelombang mikro akan membutuhkan waktu yang lebih singkat.

4.8 Perbandingan Metode Ekstraksi

Ekstraksi berbantu gelombang mikro dilaporkan memiliki berbagai kelebihan dibandingkan dengan metode ekstraksi yang lain, diantaranya rendemen ekstraksi lebih tinggi, kebutuhan pelarut lebih sedikit dan waktu ekstraksi lebih singkat.

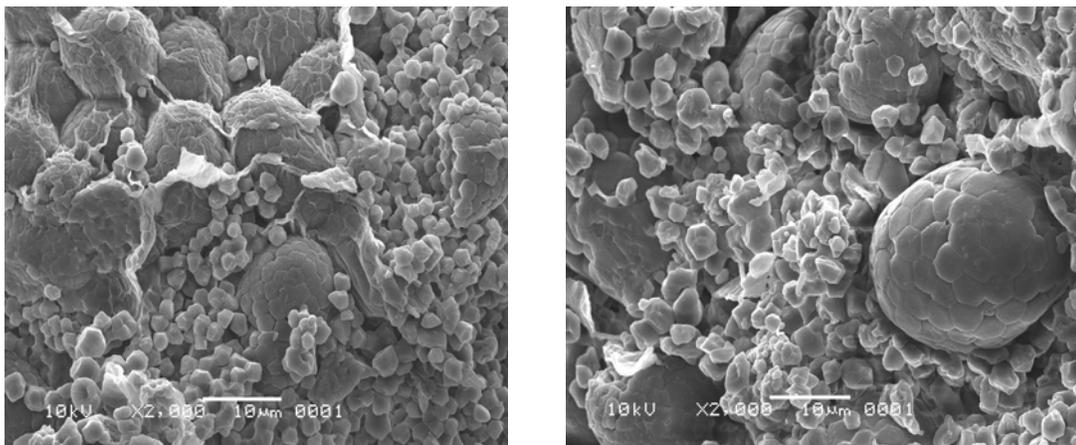
Pada penelitian ini, ekstraksi berbantu gelombang mikro dibandingkan dengan ekstraksi dengan pemanasan listrik. Kondisi operasi pada proses ekstraksi dengan

pemanasan listrik adalah waktu ekstraksi 20 menit, kecepatan pengadukan 120 rpm, rasio pelarut-bahan baku 12.5:1, konsentrasi etanol 85% dan temperatur ekstraksi 50⁰C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen pada ekstraksi dengan pemanasan listrik mencapai 33,17%. Pada kondisi yang sama, dengan daya 100W, rendemen pada ekstraksi berbantu gelombang mikro mencapai 86,66% (Tabel 9) .

Tabel 9. Rendemen pada beberapa metode ekstraksi

Metode ekstraksi	Rendemen
Ekstraksi berbantu gelombang mikro	86,66%
Ekstraksi dengan pemanasan listrik	33,17%

Tingginya perolehan ekstrak pada ekstraksi berbantu gelombang mikro disebabkan oleh aktivitas molekul-molekul air yang memicu terjadinya pembengkakan material tanaman akibat adanya pemanasan dielektrik (Pan dkk., 2001; Raman dan Gaikar, 2002; Dhobi dkk., 2009; Wang dkk., 2010).



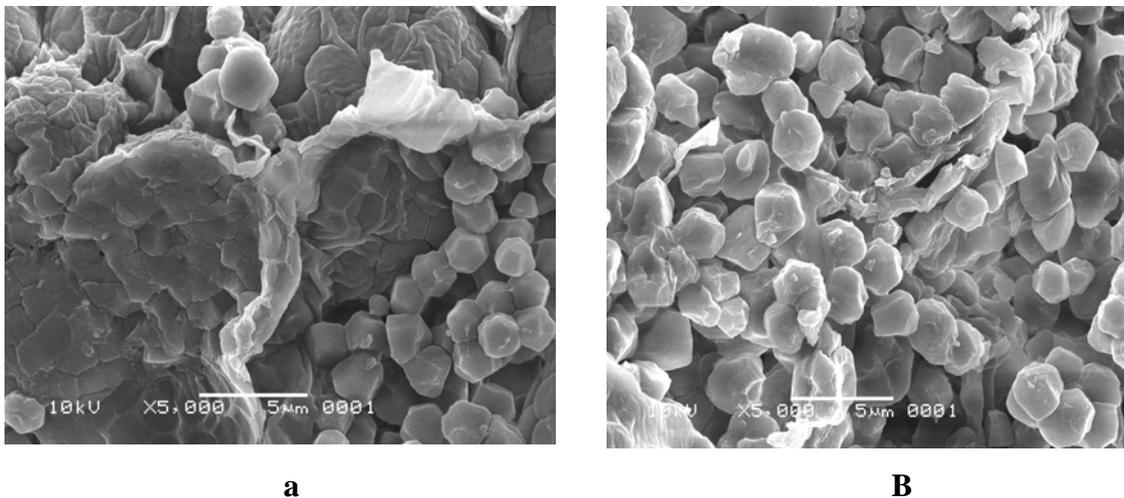
a

B

Gambar 15. Hasil analisis SEM pada perbesaran 2000kali terhadap tepung gadung yang telah mengalami proses ekstraksi (a) dengan pemanasan listrik (b) dengan pemanasan gelombang mikro

Pembengkakan material tanaman terlihat pada hasil analisis SEM tepung hasil ekstraksi berbantu gelombang mikro (Gambar 15). Pembengkakan material tanaman mengakibatkan peningkatan luas permukaan bagi terjadinya interaksi antara solut-pelarut sehingga berakibat positif bagi rendemen ekstraksi (Dhobi dkk., 2009; Wang dkk., 2010).

Ekstraksi berbantu gelombang mikro juga dilaporkan mengakibatkan terjadinya kerusakan (disruption) serta terjadi perubahan struktur internal pada material tanaman yang diekstrak dengan bantuan gelombang mikro. Gujar dkk. (2010) meradiasi biji *Trachyspermum amni*. Radiasi gelombang mikro menimbulkan kerusakan internal pada biji *Trachyspermum amni*, akibatnya akses pelarut guna bertemu dengan solut yang ada didalam biji tersebut menjadi lebih mudah. Pengaruh senada dilaporkan terjadi pada ekstraksi curcuminoid dari *Curcuma longa* dimana dinyatakan bahwa temperatur tinggi yang diterima oleh dinding sel menyebabkan terjadinya kerusakan pada dinding sel dan mengurangi kekuatan mekanis dinding sel tersebut. Akibatnya terjadi perubahan maupun kerusakan struktur internal material tanaman (Gujar dkk., 2010).



Gambar 16. Hasil analisis SEM pada perbesaran 5000kali terhadap tepung gadung yang telah mengalami proses ekstraksi (a) dengan pemanasan listrik (b) dengan pemanasan gelombang mikro

Berdasar analisis SEM, perubahan struktur internal tersebut juga terlihat pada tepung yang telah mengalami ekstraksi berbantu gelombang mikro (Gambar 16). Perubahan struktur internal pada tepung gadung mengakibatkan luas permukaan kontak solut-pelarut lebih luas serta mengakibatkan akses pelarut guna bertemu dengan solut lebih mudah. Akibatnya ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap alkaloid tepung gadung menghasilkan rendemen ekstraksi yang jauh lebih besar dibandingkan dengan rendemen ekstraksi dengan pemanasan listrik.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Pelarut yang sesuai untuk mengisolasi alkaloid dari tepung gadung melalui ekstraksi berbantu gelombang mikro adalah campuran antara etanol dan air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum proses dicapai pada ekstraksi dengan waktu 20 menit, rasio pelarut-bahan baku 12,5:1, konsentrasi etanol 85%, dan daya 100W, dimana rendemen mencapai 86,66%. Model matematika perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung telah berhasil disusun dengan bentuk akhir $C = 0,0008 - 0,0008.e^{-0,10061.t}$ dengan nilai koefisien perpindahan masa $0,10061 \text{ s}^{-1}$. Jika dibandingkan dengan ekstraksi dengan pemanasan listrik, pada kondisi yang sama, rendemen ekstraksi berbantu gelombang mikro mampu mencapai hampir tiga kali lipat lebih besar.

5.2 Saran

Proses isolasi alkaloid tepung gadung dengan teknik ekstraksi berbantu gelombang mikro merupakan topik yang berpotensi untuk dikembangkan. Beberapa kajian perlu dilakukan guna melengkapi data dan pengetahuan berkaitan dengan proses ekstraksi berbantu gelombang mikro terhadap alkaloid tepung gadung, diantaranya kajian proses perpindahan panas proses ekstraksi berbantu gelombang mikro, kajian pengaruh granulometri bahan, kajian pengaruh daya dibawah 100W, kajian pengaruh pH dan kajian pengaruh kadar air bahan terhadap rendemen ekstraksi.

BAB VI

RINGKASAN

Latar belakang pemilihan topik penelitian, perumusan masalah, tujuan penelitian, dan manfaat penelitian disampaikan dalam Bab I. Latar belakang penelitian menjelaskan mengenai hal yang melatarbelakangi pemilihan topik yakni gambaran mengenai potensi gadung sebagai sumber alkaloid dan sumber karbohidrat serta sifat alkaloid gadung yang beracun sehingga perlu dilakukan pemisahan alkaloid dari tepung gadung melalui proses ekstraksi berbantu gelombang mikro yang dilaporkan memiliki kelebihan dibandingkan proses konvensional. Perumusan masalah menyajikan permasalahan-permasalahan yang meliputi kajian-kajian yang perlu dilakukan berkaitan dengan pemisahan alkaloid tepung gadung melalui teknik ekstraksi berbantu gelombang mikro. Tujuan penelitian terdiri dari 3 hal pokok yakni memilih pelarut, mengkaji variabel proses dan menyusun model perpindahan massa ekstraksi alkaloid.

Bab II menyajikan pustaka yang berkaitan dengan topik penelitian, yang meliputi pustaka mengenai alkaloid, ekstraksi, ekstraksi berbantu gelombang mikro dan model perpindahan massa ekstraksi alkaloid gadung.

Metode penelitian yang meliputi rancangan penelitian, rancangan variabel dan optimasi, bahan penelitian, alat penelitian, prosedur percobaan dan analisis data disampaikan secara ringkas, padat dan jelas pada Bab III.

Bab IV berisi hasil dan pembahasan, terbagi menjadi 8 subbab yang meliputi analisis bahan baku, pemilihan pelarut, pengaruh waktu ekstraksi, pengaruh konsentrasi etanol, pengaruh rasio pelarut-bahan baku, pengaruh daya, model perpindahan massa ekstraksi alkaloid dan perbandingan metode ekstraksi.

Kesimpulan dan saran disajikan pada Bab V. Adapun kesimpulan dari penelitian ini adalah sebagai berikut: pelarut yang sesuai untuk mengisolasi alkaloid

dari tepung gadung melalui ekstraksi berbantu gelombang mikro adalah campuran antara etanol dan air. Kondisi optimum dicapai pada ekstraksi dengan waktu 20 menit, rasio pelarut-bahan baku 12,5:1, konsentrasi etanol 85%, dan daya 100W, dimana rendemen mencapai 86,66%. Model matematika perpindahan massa ekstraksi alkaloid tepung gadung adalah $C = 0,0008 - 0,0008 \cdot e^{-0,10061 \cdot t}$ serta rendemen ekstraksi berbantu gelombang mikro jauh lebih besar dibandingkan ekstraksi dengan pemanasan konvensional.

DAFTAR PUSTAKA

- Adeniyi, S.A., Orjiekwe, C.L., Ehiagbonare, J.E., 2009, Determination of Alkaloids and Oxalates in Some Selected Food Samples in Nigeria, *African Journal of Biotechnology*, 8:110-112.
- Bai, X., Qiu, A., Guan, J., 2005, Optimization of MAE of Antihepatotoxic Triterpenoid From *Actinidia deliciosa* Root and Its Comparison with Conventional Extraction Method, *Food Technology and Biotechnology*, 45(2):174-180.
- Basmadjian, D., 2004, *Mass Transfer: Principles and Application*, CRC Press, 43.
- Bhattacharyya, S.S., Mandal, S.K., 2008, In Vitro Studies Demonstrate Anti-cancer Activity of an Alkaloid of a Plant (*Gelsemium sempervirens*), *Experimental Biology and Medicine*, 233(12):1591-601.
- Brachet, A., Christen, P., Veuthey, J.L., 2002, Focused Microwave Assisted Extraction of Cocaine and Benzococaine from Coca Leaves, *Phytochemical Analysis*, 13:162-169.
- Chen, Y., Xie, M.Y., Gong, X.F., 2007, Microwave Assisted Extraction Used for the Isolation of Total Triterpenoid Saponins from *Ganoderma atrum*, *Journal of Food Engineering*, 81:172-170.
- Chen, Y.T., Lin, K.W., 2007, Effect of Heating Temperature on the Total Phenolic Compound, Antioxidative and Stability of Dioscorin of Various Yam Cultivars, *Food Chemistry*, 101:955-963.
- Das, S., Mukhopadhyay, A.K., Basu, D., 2009, Prospect of Microwave Processing: An Overview, *Bulletin of Material Science*, 32(1):1-13.
- Dhobi, M., Mandal, V., Hemalatha, S., 2009, Optimization of Microwave Assisted Extraction of Bioactive Flavonolignan-Silybinin, *Journal of Chemical Metrology*, 3:13-23.

- Fernandes, A.E., Ferrera, Z.S., Rodriquez, J.J.S., 2001, MAE of Organochlorine Compounds in Marine Sediments With Organized Molecular Systems, *Chromatographya*, 53:357-379.
- Ganzler, K., Salgo, A., 1986, Microwave Extraction A Novel Sample Preparation Method For Chromatography, *Journal of Chromatography*, 371:299-306.
- Gao, M., Song, B., Lin, C., 2006, Dynamic Microwave Assisted Extraction Of Flavonoids From *Saussurea Medusa* Maxim. Cultured Cells, *Biochemical Engineering Journal*, 332: 79-83.
- Gertenbach, D.D., 2002, *Solid-Liquid Extraction Technologies for Manufacturing Nutraceutical*, CRC Press.
- Gujar, J.G., Wagh, S.J., Gaikar, V.G., 2010, Experimental and Modelling Studies on MAE of thymol from Seed of *Trachyspermum ammi*, *Separation and Purification Tecnology*, 70:257-264.
- Hou, W.C., Chen, H.J., Lin, Y.H., 2000, Dioscorins from Different *Dioscorea* Species all Exhibit Both Carbonic Anhydrase and Trypsin Inhibitor Activities, *Botany Bulletin Academy*, 41:191-196.
- Ibarz, A; Canovas, G., 2003, *Unit Operation in Food Engineering*, CRC Press:737.
- Igbe, I., Ozolua, R.I., Okpo, S.O., Osahon, O., 2009, Antipyretic and Analgesic Effect of the Aqueous Extract of the Fruit Pulp of *Hunteria umbellata* K Schum, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 8(4):331-336.
- Iwu, M.M., 1991, Dioscoretine and its Use as a Hypoglycemic Agent, US Patent no 5019580.
- Kang, J.H., Chung, S.T., Row, K.H., 2001, Estimation of Solubility of the Useful Components in Some Natural Product, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 39 (4):390-396.
- Kaufmann, B., Rudaz, S., Cherkaoui, S., Veuthey, J.L., Christen, P., 2007, Influence of Plant matrix on MAEP. The Case of Diosgenin Extracted from Fenugreek, *Phytochemical Analysis*, 18:70-76.

- Ko, Y.H., Hsu, K.W., 2009, Dioscorin Protects Tight Junction Protein Expression in A549 Human Airway Epithelial Cells From Dust Mite Damage, *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, 42:457-463.
- Kwon, J.H., Lee, G.D., Belanger, J.M.R., Pare, J.R.J., 2003, Effect of Ethanol Concentration on the Extraction of Ginseng Saponins When Using MAP, *International Journal of Food Science and Technology*, 38:615-622.
- Lenny, S., 2006, Senyawa Flavonoida, Fenilpropanida dan Alkaloida, Karya Ilmiah Departemen Kimia Fakultas MIPA Universitas Sumatera Utara.
- Mandal, V., Mohan, Y., Hemalatha, S., 2007, Microwave Assisted Extraction-An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research, *Pharmacognosy Reviews*, 1(1):18.
- Mandal, V., Dewanje, S., Mandal, S.C., 2009, Microwave Assisted Extraction of Total Bioactive Saponin Fraction from *Gymnema sylvestre* with Reference to Gymnemagenin, *Phytochemical Analysis*, 491-497.
- Merck, 1999, Dioscorine, Merck and Co., Inc, Whitehouse Station, New York.
- Mishra, S., Tiwari, S.K., Kakkar, A., Pandey, A.K., 2010, Chemoprofiling of *Andrographis paniculata* (Kalmegh) For Its Andrographolide Content In Madhya Pradesh, India, *International Journal of Pharma and Bioscience*, 1(2):1-5.
- Padmanabha, B.V., Chandrashekar, M., 2006, Pattern of Accumulation of Camphotechin, an Anti-cancer Alkaloid in *Nothapodytes nimmoniana* Graham., *Current Science*, 90(1):95-100.
- Pan, X., Niu, G., Liu, H., 2001, Microwave Assisted Extraction of Tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* with Analysis by HPLC, *Journal of Chromatography A*, 922:371-375.
- Raman, G., Gaikar, V.G., 2002, Microwave Assisted Extraction of Piperine from Piper Nigrum, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(12): 2966-2976.

- Ramanadhan, B., 2005, Microwave Assisted Ectraction of Essential Oil, A Thesis Submitted to the College of Graduate Studies in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in the Department of Agricultural and Bioresource Engineering University of, Saskatoon, Canada.
- Richana, N., Sunarti, T.C., 2004, Karakterisasi Sifat Fisikokimia Tepung Umbi dan dan Tepung Pati dari Umbi Ganyong, Suweg, Ubikelapa dan Gembili, Jurnal Pascapanen, 1(1):29-37.
- Rostagno, M.A., Palma, M., Barroso, C.G., 2007, Microwave Assisted Extraction of Soy Isoflavones, *Analytica Chimica Acta*, 588:274-282.
- Samun, 2008, Koefisien Transfer Massa Volumetris Ekstraksi Zat Warna Alami dari Rimpang Kunyit di Dalam Tangki Berpengaduk, *Ekulibrium*, 7(1):17-21.
- Sediawan, W.B., and Prasetya, A., 1998, *Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris Dalam Teknik Kimia*, Penerbit Andi.
- Setyowati, F.M., Siagian, M.H., 2004, Pemanfaatan Tumbuhan Pangan oleh Masyarakat Talang Mamak di Taman Nasional Bukit Tigapuluh Jambi, *Biota* Vol. IX (1):11-18.
- Shah, S., Richter, R., Kingston, H.M.S., 2002, Microwave Assisted Organic Extraction and Evaporation: An Integrated Approach, *LCGG North America*, 20(3):280-286.
- Shu, Y.Y., Ko, M.Y., 2003, Microwave Assisted Extraction of Ginsenosides from Ginseng Root, *Microchemical Journal*, 74:131-139.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, Mc. Graw Hill Book Co., Inc., Singapura.
- Srivastava, S.K., Khan, M., Khanuja, S.P.S., 2005, Process for Isolation of Anticancer Agent Camptothecin from *Nothapodytes foetida*, US patent no 6893668.

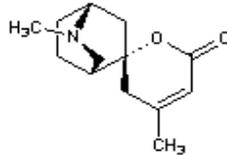
- Stefanis, E., Panayiotou, C., 2008, Prediction of Hansen Solubility Parameter With a New Group Contribution Method, *International Journal of Thermophysics*, 29:568-585.
- Wang, S., Chen, F., Wu, J., Wang, Z., Hu, X., 2007, Optimization of Pectin Extraction Assisted by Microwave from Apple Pomace, *Journal of Food Engineering* 78:693-700.
- Wang, Y.L., Xi, G.S., Zheng, Y.C., Miao, F.S., 2010, Microwave Assisted Extraction from Chinese herb Radix puerariae, *Journal of Medicinal Plant Research*, 4(4):304-308.
- Webster, J., Beck, W., Ternai, B., 1984, Toxicity and Bitterness in Australian *Dioscorea bulbifera* L. and *Dioscorea hispida* Dennst. from Thailand, *Journal of Agricultural Food Chemistry* 32:1087-1090.
- Wink, M., 2008, Ecological Roles of Alkaloids, dalam Wink, M., *Modern Alkaloids, Structure, Isolation Synthesis and Biology*, Wiley, Jerman.
- Xiao Qing, C., Qin, L., Fan, Z., 2005, Microwave Assisted Extraction of Polysaccharides from *Solanum nigrum*, *Journal of Central and South University Technology*, 12(5): 556-560.
- Xiang, L., Zhong, M.J., Jiang, X., Dhong, S.Y., 2010, A Study on The Extraction and Purification of Tea Sapogenin, *African Journal of Biotechnology*, 9(18): 2691-2696.
- Zhang, X., Hayward, D.O., 2006, Applications of Microwave Dielectric Heating in Environmental Related Heterogeneous Gas-Phase Catalytic Systems, *Inorganica Chimica Acta*, 359:3421-1433.
- Zhou, D., Zhao, K., Ping, W., Jun, L., 2005, Study on Mutagenesis of Protoplast from Taxol-Producing Fungus *Nodulisporium sylviforme*, *The Journal of American Science*, 1 (1): 62.

LAMPIRAN-LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. Perhitungan parameter kelarutan Hildebrand

Volume molar = 238 cm³/mol

Struktur molekul



Komponen-komponen parameter kelarutan alkaloid gadung disajikan pada Tabel 10.

Tabel 10. Komponen parameter kelarutan pada alkaloid gadung

Struktur gugus fungsional	Jumlah	F _d (J ^{1/2} cm ^{3/2} /mol)	F _p (Jcm ³ /mol ²)	E _h (J/mol)
-CH ₃	2	420	0	0
-CH ₂ -	5	270	0	0
>CH-	2	80	0	0
>C<	1	-70	0	0
=CH-	1	200	0	0
=CH<	2	70	0	0
	1	1620	0	0
	1	1430	110	0
-O-	1	100	400	3000
-CO-	1	290	770	2000
-N<	1	20	800	5000
Ring	2	190	0	0
		ΣF _d = 6460	ΣF _p ² = 1405000	ΣE _h = 10000

Parameter kelarutan Hildebrand dihitung berdasar persamaan 4-7. Maka:

$$\delta_d = \left(\frac{\sum F_d}{V} \right) = \frac{6460}{238} = 27,1429 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{(\sum F_p^2)}}{V} = \frac{\sqrt{1405000}}{238} = 4,9804 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_{hb} = \sqrt{\left(\frac{\sum E_h}{V} \right)} = \sqrt{\left(\frac{10000}{238} \right)} = 6,4820 \text{ MPa}^{1/2}$$

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2} = \sqrt{8035528} = 28,3471 \text{ MPa}^{1/2}$$

LAMPIRAN 2. Hasil-hasil percobaan

Berat alkaloid dalam 50 g bahan adalah 0,5518 g

Tabel 11. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi waktu ekstraksi

Waktu	Berat ekstrak (g)	Berat alkaloid tepung (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Rendemen (%)	Selektivitas (%)
5	0,6041	0,3438	0,2048	37,11	33,90
10	0,7450	0,2102	0,3296	59,73	44,24
15	0,9297	0,1457	0,3932	71,25	42,29
20	0,9662	0,0841	0,4563	82,69	47,22
25	0,9953	0,0714	0,4601	83,38	46,22
30	1,0047	0,0593	0,4685	84,90	46,63
35	1,0171	0,0329	0,4679	84,79	46,00

Kondisi operasi percobaan pada variasi waktu ekstraksi

Berat tepung : 50 g
 Daya : 100 W
 Kecepatan pengadukan : 120 rpm
 Konsentrasi etanol : 96%
 Rasio pelarut-bahan baku : 10:1

Tabel 12. Data percobaan pada ekstraksi dengan variasi konsentrasi etanol

Konsentrasi etanol (%)	Berat ekstrak (g)	Berat alkaloid tepung (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Rendemen (%)	Selektivitas (%)
96	0,9662	0,0841	0,4563	82,69	47,22
90	0,9642	0,0803	0,4691	85,01	48,65
85	0,9450	0,0785	0,4711	85,37	49,85
80	0,9182	0,2239	0,3242	58,75	35,30
75	0,9137	0,1765	0,3179	57,61	34,79

Kondisi operasi percobaan pada variasi konsentrasi etanol

Berat tepung : 50 g
 Daya : 100 W
 Kecepatan pengadukan : 120 rpm
 Rasio pelarut-bahan baku : 10:1

Tabel 13. Data percobaan ekstraksi dengan variasi rasio pelarut-bahan baku

Rasio pelarut-bahan baku	Berat ekstrak(g)	Berat alkaloid tepung (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Rendemen (%)	Selektivitas (%)
10:1	0,9450	0,0785	0,4711	85,37	49,85
12,5:1	0,9916	0,0529	0,4782	86,66	48,22
15:1	1,0034	0,1384	0,3825	69,31	38,12
17,5:1	0,8629	0,1802	0,3134	56,79	36,31
20:1	0,7882	0,2166	0,2937	53,22	37,26

Kondisi operasi percobaan pada variasi rasio pelarut-bahan baku

Berat tepung	: 50 g
Daya	: 100 W
Kecepatan pengadukan	: 120 rpm
Waktu ekstraksi	: 20 menit
Konsentrasi etanol	: 85%

Tabel 14. Data percobaan pada variasi daya

Daya	Berat ekstrak (g)	Berat alkaloid tepung (g)	Berat alkaloid ekstrak (g)	Rendemen (%)	Selektivitas (%)
100	0,9916	0,0529	0,4782	86,66	48,22
200	0,7404	0,1807	0,3283	59,49	44,34
400	0,6208	0,2914	0,1947	35,28	31,36

Kondisi operasi percobaan pada variasi daya

Berat tepung	: 50 g
Kecepatan pengadukan	: 120 rpm
Waktu ekstraksi	: 20 menit
Konsentrasi etanol	: 85%
Rasio pelarut-bahan baku	: 12,5:1

Tabel 15. Data percobaan pada ekstraksi dengan kondisi optimum

Waktu	Berat ekstrak (g)	Waktu	Berat ekstrak (g)
2,5	0,1284	20	0,4867
5	0,2108	22,5	0,4891
7,5	0,2617	25	0,4902
10	0,3316	27,5	0,4937
12,5	0,3672	30	0,4945
15	0,3944	32,5	0,4964
17,5	0,4506	35	0,4997

Kondisi operasi percobaan guna penentuan koefisien perpindahan massa

Berat tepung : 50 g
Kecepatan pengadukan : 120 rpm
Waktu ekstraksi : 20 menit
Konsentrasi etanol : 85%
Rasio pelarut-bahan baku : 12,5:1
Daya : 100W

LAMPIRAN 3. Prosedur analisis

Prosedur analisis kadar alkaloid (Adeniyi dkk., 2009)

Lima gram contoh ditimbang dan ditambah dengan 50 ml larutan asam asetat 10% dalam etanol. Campuran ini kemudian diaduk dan dibiarkan selama 4 jam untuk selanjutnya disaring. Filtrat yang diperoleh diuapkan hingga volumenya berkurang menjadi seperempat dari volume mula mula. Amonium hidroksida ditambahkan ke dalam sisa filtrat untuk mengendapkan alkaloid. Endapan yang diperoleh selanjutnya disaring menggunakan kertas saring dan dicuci dengan larutan 1% amonium hidroksida. Kertas saring yang mengandung endapan alkaloid kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 60⁰C dan ditimbang.

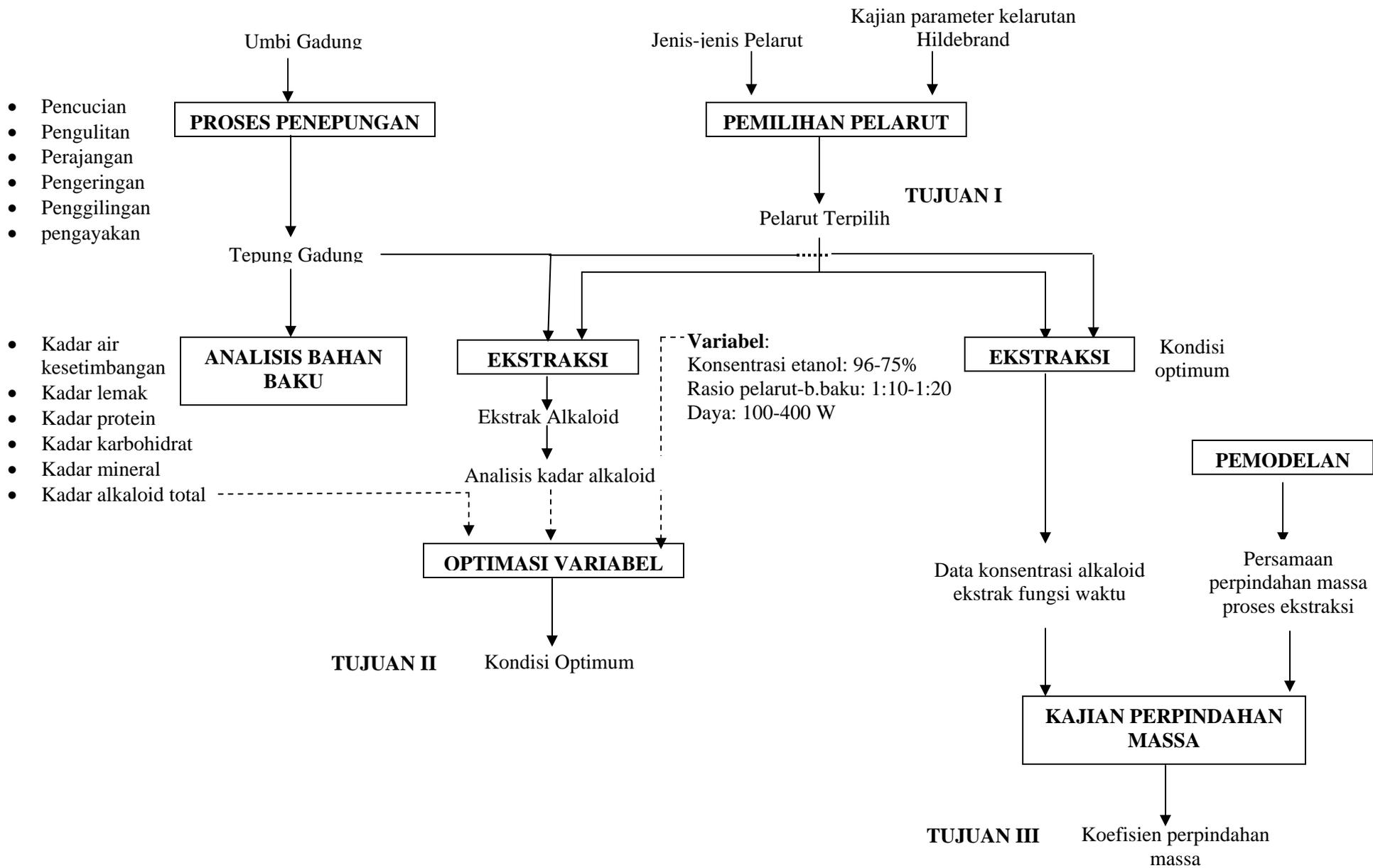
LAMPIRAN 4. Program matlab

Program Utama

```
global t rendemen A B rendemencalc C
t = [0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5, 25, 27.5, 30, 32.5, 35]
rendemen = [0.000205, 0.000337, 0.000419, 0.000531, 0.000588, 0.000631,
            0.000721, 0.000779, 0.000783, 0.000784, 0.000790, 0.000791, 0.000794,
            0.0008]
param=[1, 0];
A = param (1);
B = param (2);
[param]=fminsearch(@gadungsse, [param]);
A = param (1);
B = param (2);
disp(['Desorption rate constant =', num2str(A)])
disp(['second constant =', num2str(B)])
disp(['the value of SSe is =', num2str(gadungsse (param))])
rendemencalc = (B/A)-(B/A)*exp(-A*t)
plot(t, rendemen,'o', t, rendemencalc, '-')
xlabel ('t, (menit)'); ylabel('konsentrasi solut, (g/mL)');
```

Program subrutine

```
function gadungsse = gadungsse(param)
global t rendemen A B rendemencalc
A=param(1);
B=param(2);
rendemencalc = (B/A)-(B/A)*exp(-A*t);
error = (rendemen-rendemencalc);
gadungsse= sum(error.^2)
```

Gambar 5. Skema tahapan penelitian