



TESIS – TK185401

**PENGOLAHAN PASCA PANEN BIJI ANDALIMAN
(*Zanthoxylum acanthopodium* DC) DAN LADA
HITAM (*Piper Nigrum* L) SEBAGAI MINYAK
ATSIRI DENGAN METODE *MICROWAVE
HYDRODISTILLATION* DAN *SOLVENT-FREE
MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION***

RENOVA PANJAITAN

02211850010008

Dosen Pembimbing

Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.

196108021986011001

Departemen Teknik Kimia

Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Surabaya

2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (M.T.)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

RENOVA PANJAITAN

NRP: 02211850010008

Tanggal Ujian: 4 Agustus 2020

Periode Wisuda: September 2020

Disetujui Oleh:

Pembimbing:

1. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.
NIP: 1961 08 02 1986 01 1001

Penguji

1. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc.
NIP: 1951 08 04 1974 12 1001
2. Dr. Lailatul Qadariah, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002
3. Setiyo Gunawan, S.T., Ph.D., IPM
NIP: 1976 03 23 2002 12 1001

Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem




Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002

KATA PENGANTAR

Syukur penulis sampaikan kepada Tuhan Yang Maha Esa karena penyertaan dan ijin-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan akhir tesis ini. Penelitian dengan judul “**Pengolahan pasca panen biji andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC) dan lada hitam (*Piper nigrum* L) sebagai minyak atsiri dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave-assisted extraction*”**, diajukan oleh penulis dengan pertimbangan potensi alam Indonesia khususnya andaliman dan lada. Andaliman sendiri merupakan bumbu rempah khas di daerah penulis. Harapannya kelak penelitian ini dapat diaplikasikan untuk menambah nilai ekonomi dari bahan-bahan tersebut tentunya dengan proses produksi yang efisien.

Secara khusus penulis mempersembahkan tesis ini untuk kedua orang tua dan saudara/ri penulis yang tak habis-habisnya mendukung dan mendoakan penulis. Penulis juga berterimakasih kepada Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA selaku pembimbing serta Prof. Dr. Ir. Ali Altway, MSc., Dr. Lailatul Qadariyah, ST., MT., dan Bapak Setiyo Gunawan, ST., Ph. D., selaku penguji yang telah memberikan saran-saran dalam penelitian ini. Tidak lupa penulis juga menyampaikan terimakasih kepada salah seorang petani andaliman, yang telah bersedia berbagi informasi secara langsung mengenai andaliman serta menjadi penyedia salah satu bahan dalam penelitian ini, dan rekan-rekan yang ada di Laboratorium Teknologi Proses juga semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu, yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini. Penulis menyadari bahwa penulisan tesis ini memang jauh dari sempurna, tetapi kesempurnaan hanya milik Sang Maha Pencipta.

Surabaya, Agustus 2020

PENGOLAHAN PASCA PANEN BIJI ANDALIMAN (*Zanthoxylum acanthopodium* DC) DAN LADA HITAM (*Piper nigrum* L) SEBAGAI MINYAK ATSIRI DENGAN METODE *MICROWAVE HYDRODISTILLATION* DAN *SOLVENT-FREE MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION*

Nama Mahasiswa : Renova Panjaitan
NRP : 02211850010008
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.

ABSTRAK

Proses pengambilan minyak atsiri pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* (MHD) dan *solvent free microwave-assisted extraction* (SFME) dengan pertimbangan mudah diaplikasikan, waktu ekstraksi yang lebih singkat, penggunaan pelarut yang lebih sedikit serta hasil ekstraksi yang lebih murni. Penelitian dilakukan untuk mengetahui proses ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME, mempelajari parameter-parameter yaitu waktu ekstraksi, daya *microwave*, rasio bahan baku terhadap volume pelarut pada metode MHD, rasio bahan baku terhadap volume *distiller* pada metode SFME dan ukuran bahan baku (utuh dan serbuk) yang berpengaruh terhadap hasil ekstraksi minyak atsiri dari biji andaliman dan lada hitam. Selanjutnya data ekstraksi dianalisa secara matematis menggunakan perhitungan *yield*, pemodelan kinetika dan *response surface methodology* (RSM), dan minyak atsiri yang didapat dianalisa secara fisik dan kimia melalui analisa komponen dengan *gas chromatography mass spectrometry* (GC-MS), pengukuran berat jenis dan kelarutan dalam alkohol. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh hasil bahwa waktu ekstraksi memiliki pengaruh yang proporsional terhadap *yield* minyak andaliman dan lada hitam. Pada ekstraksi minyak andaliman peningkatan daya *microwave* memiliki pengaruh positif terhadap *yield* sedangkan pada ekstraksi minyak lada hitam peningkatan daya justru menyebabkan penurunan *yield* ekstraksi. Selanjutnya, rasio bahan baku terhadap volume pelarut dengan *yield* tertinggi pada ekstraksi minyak andaliman adalah 0,4

gr/ml sementara pada ekstraksi minyak lada hitam peningkatan rasio masih menyebabkan adanya peningkatan *yield* pada *range* nilai rasio yang ditetapkan. Kemudian, peningkatan *yield* yang proporsional diamati pada peningkatan rasio bahan baku terhadap volume *distiller* pada ekstraksi minyak andaliman demikian halnya dengan pada ekstraksi minyak lada hitam, peningkatan rasio bahan baku terhadap volume *distiller* memiliki pengaruh positif terhadap *yield* ekstraksi. Adapun pengurangan ukuran bahan baku dapat menghasilkan *yield* ekstraksi dengan nilai yang berkali lipat lebih banyak dari *yield* ekstraksi dengan bahan berukuran utuh. Selanjutnya berdasarkan pemodelan fenomena kinetika ekstraksi, secara umum model kinetika orde-satu dan orde-dua dapat menggambarkan proses ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME. Sementara pada pemodelan RSM untuk ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dari bahan berukuran utuh, ekstraksi minyak andaliman dengan metode SFME dari bahan berukuran utuh dan ekstraksi minyak lada hitam dengan metode SFME dari bahan berukuran serbuk dapat diperoleh kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* tinggi ekstraksi dengan model kuadratik sedangkan pada ekstraksi minyak lada hitam dengan metode SFME dari bahan berukuran utuh pemodelan yang sesuai adalah model linier sehingga kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* tinggi desain masih belum diperoleh. Komponen utama dalam sampel minyak andaliman pada kedua metode ekstraksi adalah *dl-limonene*, sementara pada minyak lada hitam adalah *dl-limonene* untuk kondisi ekstraksi dengan metode MHD dari bahan berukuran utuh sedangkan pada ekstraksi dengan metode SFME baik dari ukuran utuh maupun serbuk adalah senyawa *trans-caryophyllene*. Adapun nilai berat jenis dari minyak andaliman adalah 0,8861-0,8952 gr/ml sedangkan minyak lada hitam memiliki berat jenis yang memenuhi ISO dengan nilai sebesar 0,8709 gr/ml. Sementara itu, dari hasil analisa kelarutan diketahui bahwa minyak andaliman sangat larut dalam alkohol pada semua perbandingan sedangkan minyak lada hitam memiliki nilai kelarutan sebesar 1:5 (ml/ml).

Kata kunci: Andaliman, kinetika ekstraksi, lada hitam, MHD, minyak atsiri, SFME

POST HARVEST PROCESSING OF ANDALIMAN (Zanthoxylum acanthopodium DC) AND BLACK PEPPER (Piper nigrum L) SEED AS AN ESSENTIAL OIL USING MICROWAVE HYDRODISTILLATION AND SOLVENT-FREE MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION

Name : Renova Panjaitan
Student Identity Number : 02211850010008
Advisor : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA.

ABSTRACT

In this study, essential oils extraction was carried out using the microwave hydrodistillation (MHD) and the solvent-free microwave-assisted extraction (SFME) with consideration of easy to be applied, shorter extraction time, and produce more pure oils. The objectives of this study were to discover the extraction process of andaliman and black pepper oil using MHD and SFME, to investigate parameters: extraction time, microwave power, the ratio of feed to solvent for MHD, the ratio of feed to distiller for SFME, and feed size (intact and powder) that affect the yield of andaliman and black pepper oil. Furthermore, the extraction data were analyzed mathematically using yield calculations, kinetic modeling, and response surface methodology (RSM), and the sample of the essential oils were analyzed physicochemically using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), specific gravity measurements and solubility in alcohol. The results of this study showed that the extraction time had a proportional effect on the yield of andaliman and black pepper oil. In the extraction of andaliman oil, increasing the microwave power had a positive effect on yield, whereas, in the black pepper oil extraction, the increase in microwave power caused a decrease in extraction yield. Next, ratio of feed to solvent with the highest yield in andaliman oil extraction was 0.4 gr/ml, while in black pepper oil extraction, the increase in that ratio still caused

an increase in yield of extract within the specified ratio value range. Then, a proportional increase in yield of andaliman oil was observed due to the increase in ratio of feed to distiller, while in the black pepper oil extraction, increasing the ratio of feed to distiller had a positive effect on the extraction yield. The reduction of feed size could produce extraction yield with a value many times more than the yield of extraction intact-sized feed. Furthermore, based on the phenomenon modeling of extraction kinetics, in general, the first-order kinetic model could describe the extraction process of andaliman and black pepper oil using MHD and SFME methods. While in RSM modeling for conditions: andaliman and black pepper oil extraction using MHD method from the intact-sized feed, andaliman oil extraction using SFME method from the intact-sized feed, and black pepper oil extraction using SFME method from powder-sized feed could obtain the operation condition to get a high yield of extraction process by the quadratic model, meanwhile modeling for the black pepper oil extraction using SFME method from the intact-sized feed got a linear model. The main compound of andaliman oil samples from both extraction methods was dl-limonene, while in black pepper oil was dl-limonene for extraction condition using the MHD method from the intact-sized feed, whereas in extraction using SFME method from both of intact and powder size feed of black pepper seed was trans-caryophyllene. The specific gravity value of andaliman oil was 0.8861-0.8952 gr / ml, while black pepper oil had a specific gravity that fit the ISO with a value of 0.8709 gr / ml. Meanwhile, the results of solubility analysis showed that andaliman oil was miscible in alcohol while black pepper oil had a solubility value of 1: 5 (ml / ml).

Key words: *Andaliman, extraction kinetics, black pepper, MHD, essential oil, SFME*

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

| | |
|---|----------|
| KATA PENGANTAR | ii |
| ABSTRAK | iii |
| ABSTRACT | v |
| DAFTAR ISI | vii |
| DAFTAR GAMBAR | xi |
| DAFTAR TABEL | xiv |
| DAFTAR SINGKATAN | xvii |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah | 3 |
| 1.3 Batasan Masalah..... | 3 |
| 1.4 Tujuan Penelitian | 3 |
| 1.5 Manfaat Penelitian | 4 |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA | 5 |
| 2.1 Andaliman (<i>Zanthoxylum acanthopodium</i> DC)..... | 5 |
| 2.1.1 Kandungan dan Manfaat Andaliman | 6 |
| 2.1.2 Minyak Andaliman..... | 7 |
| 2.2 Lada (<i>Piper nigrum</i> L) | 7 |
| 2.2.1 Kandungan dan Manfaat Lada Hitam | 9 |
| 2.2.2 Minyak Lada | 9 |
| 2.3 Ekstraksi Minyak Atsiri dengan <i>Microwave</i> | 9 |
| 2.3.1 <i>Microwave Hydrodistillation</i> | 11 |
| 2.3.2 <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 11 |
| 2.4 Parameter Minyak Atsiri | 12 |
| 2.4.1 Berat Jenis | 12 |
| 2.4.2 Kelarutan dalam Alkohol | 13 |
| 2.5 Kinetika Proses Ekstraksi..... | 13 |
| 2.5.1 Model Kinetika Orde-satu..... | 13 |
| 2.5.2 Model Kinetika Orde-dua | 13 |
| 2.6 <i>Response Surface Methodology</i> | 14 |
| 2.7 Penelitian Terdahulu | 16 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| BAB 3 | METODOLOGI PENELITIAN..... | 17 |
| 3.1 | Garis Besar Penelitian | 17 |
| 3.2 | Bahan dan Peralatan Penelitian | 17 |
| 3.2.1 | Bahan Penelitian | 17 |
| 3.2.2 | Peralatan Penelitian | 18 |
| 3.3 | Prosedur Penelitian Ekstraksi | 19 |
| 3.3.1 | Prosedur Ekstraksi dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> | 19 |
| 3.3.2 | Prosedur Ekstraksi dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 20 |
| 3.4 | Diagram Prosedur Penelitian Ekstraksi | 21 |
| 3.4.1 | Diagram Alir Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> | 21 |
| 3.4.2 | Diagram Alir Proses <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 21 |
| 3.5 | Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian..... | 22 |
| 3.5.1 | Kondisi operasi | 22 |
| 3.5.2 | Variabel Penelitian | 23 |
| 3.6 | Pemodelan Proses Ekstraksi | 23 |
| 3.6.1 | Pemodelan Kinetika Ekstraksi..... | 23 |
| 3.6.2 | <i>Response Surface Methodology</i> | 24 |
| 3.7 | Parameter yang Diukur | 26 |
| BAB 4 | HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN..... | 29 |
| 4.1 | Ekstraksi Minyak Atsiri dari Andaliman dan Lada menggunakan <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 29 |
| 4.2 | Pengaruh Parameter Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 31 |
| 4.2.1 | Pengaruh Waktu Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman dan Lada | 31 |
| 4.2.2 | Pengaruh Daya Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman dan Lada | 35 |
| 4.2.3 | Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume Pelarut terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman dan Lada..... | 42 |
| 4.2.4 | Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume <i>Distiller</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman dan Lada..... | 46 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.2.5 | Pengaruh Ukuran Biji Andaliman dan Lada Hitam terhadap <i>Yield</i> Ekstraksi..... | 49 |
| 4.3 | Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 53 |
| 4.3.1 | Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 53 |
| 4.3.2 | Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 61 |
| 4.4 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dan Lada Hitam..... | 65 |
| 4.4.1 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 65 |
| 4.4.2 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 72 |
| 4.4.3 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 78 |
| 4.4.4 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 83 |
| 4.4.5 | Pemodelan <i>Response Surface Methodology</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk..... | 88 |
| 4.5 | Analisa Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 93 |
| 4.5.1 | Analisa Komponen Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 94 |
| 4.5.2 | Analisa Berat Jenis Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 107 |
| 4.5.3 | Analisa Kelarutan dengan Alkohol pada Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi <i>Microwave</i> | |

| | |
|---|------------|
| <i>Hydrodistillation dan Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 108 |
| BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN | 111 |
| 5.1 KESIMPULAN | 111 |
| 5.2 SARAN..... | 113 |
| DAFTAR PUSTAKA | 115 |
| LAMPIRAN A CONTOH PERHITUNGAN | 123 |
| LAMPIRAN B GRAFIK ANALISA KOMPONEN | 125 |
| LAMPIRAN C DOKUMENTASI PENELITIAN | 130 |
| TENTANG PENULIS | |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|---|----|
| Gambar 2.1 Tanaman Andaliman | 5 |
| Gambar 2.2 Tanaman Lada (Joshi, Shrestha dan Adhikari, 2018) | 8 |
| Gambar 2.3 Box-Behnken Design (The Stat-Ease Team, 2014) | 15 |
| Gambar 2.4 Central Composite Design (The Stat-Ease Team, 2014) | 15 |
| Gambar 3.1 Rangkaian Peralatan Proses Ekstraksi Menggunakan <i>Microwave Hydrodistillation</i> | 18 |
| Gambar 3.2 Rangkaian Peralatan Proses Ekstraksi dengan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 19 |
| Gambar 3.3 Diagram Proses Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> | 21 |
| Gambar 3.4 Diagram Proses <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> | 22 |
| Gambar 4.1 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman dengan Metode MHD dan SFME (Daya 300 W; Massa Bahan 60 gram; Utuh) | 33 |
| Gambar 4.2 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap <i>Yield</i> Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD dan SFME (Daya 300 W; Utuh)..... | 35 |
| Gambar 4.3 Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Atsiri pada Ekstraksi Biji Andaliman Utuh dengan Metode MHD | 38 |
| Gambar 4.4 Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Atsiri pada Ekstraksi Biji Andaliman Utuh dengan Metode SFME | 39 |
| Gambar 4.5 Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Atsiri pada Ekstraksi Lada Utuh dengan Metode MHD | 41 |
| Gambar 4.6 Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Atsiri pada Ekstraksi Lada Utuh dengan Metode SFME | 41 |
| Gambar 4.7 Pengaruh Rasio antara <i>Feed/Solvent</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman pada Ekstraksi dengan Metode MHD dari Bahan Utuh . | 45 |
| Gambar 4.8 Pengaruh Rasio antara <i>Feed/Solvent</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Lada pada Ekstraksi dengan Metode MHD dari Bahan Utuh | 46 |
| Gambar 4.9 Pengaruh Rasio <i>Feed/Distiller</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Andaliman pada Ekstraksi dengan Metode SFME dari Bahan Utuh | 48 |
| Gambar 4.10 Pengaruh Rasio <i>Feed/Distiller</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Lada pada Ekstraksi dengan Metode SFME dari Bahan Utuh..... | 49 |
| Gambar 4.11 Pengaruh Ukuran Bahan pada Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 450 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,3 gr/ml; Waktu Ekstraksi 3 jam..... | 50 |
| Gambar 4.12 Pengaruh Ukuran Bahan pada Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,3 gr/ml; Waktu Ekstraksi 4 jam..... | 51 |
| Gambar 4.13 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio <i>Feed/Distiller</i> untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 300 W | 52 |

| | |
|--|----|
| Gambar 4.14 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio <i>Feed/Distiller</i> untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 450 W | 52 |
| Gambar 4.15 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio <i>Feed/Distiller</i> untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 600 W | 53 |
| Gambar 4.16 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,4 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 55 |
| Gambar 4.17 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 450 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,4 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 55 |
| Gambar 4.18 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,4 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 56 |
| Gambar 4.19 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,2 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 57 |
| Gambar 4.20 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,3 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 58 |
| Gambar 4.21 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,5 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 58 |
| Gambar 4.22 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,3 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 60 |
| Gambar 4.23 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Distiller</i> 0,06 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 60 |
| Gambar 4.24 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,6 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 63 |
| Gambar 4.25 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Distiller</i> 0,08 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh..... | 63 |
| Gambar 4.26 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio <i>Feed/Solvent</i> 0,3 gr/ml; Ukuran Bahan Serbuk | 64 |
| Gambar 4.27 Grafik <i>Cook's Distance</i> untuk <i>Full Quadratic</i> (a) dan <i>Reduced Quadratic</i> Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 70 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Gambar 4.28 | Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan <i>Extraction Time</i> | 70 |
| Gambar 4.29 | Grafik <i>Ramp</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> Menggunakan Bahan Berukuran Utuh | 71 |
| Gambar 4.30 | Grafik Normal <i>Probability</i> dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 75 |
| Gambar 4.31 | Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan <i>Extraction Time</i> (a), <i>F/D Ratio</i> (b) dan <i>Microwave Power</i> (c) | 76 |
| Gambar 4.32 | Grafik <i>Ramp</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> Menggunakan Bahan Berukuran Utuh | 77 |
| Gambar 4.33 | Grafik Normal <i>Probability</i> dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 81 |
| Gambar 4.34 | Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan <i>Extraction Time</i> (a), <i>F/S Ratio</i> (b) dan <i>Microwave Power</i> (c) | 82 |
| Gambar 4.35 | Grafik <i>Ramp</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> Menggunakan Bahan Berukuran Utuh | 83 |
| Gambar 4.36 | Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan <i>F/D ratio</i> | 87 |
| Gambar 4.37 | Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk, Konstan <i>Extraction Time</i> (a), <i>F/D Ratio</i> (b) dan <i>Microwave Power</i> (c) | 92 |
| Gambar 4.38 | Grafik <i>Ramp</i> dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> Menggunakan Bahan Berukuran Serbuk | 93 |

DAFTAR TABEL

| | |
|---|----|
| Tabel 2.1 Nilai Konstanta Dielektrik dan <i>Dissipation Factor</i> Beberapa Pelarut (Chemat dan Cravotto, 2013b) | 10 |
| Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu..... | 16 |
| Tabel 3.1 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 25 |
| Tabel 3.2 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 25 |
| Tabel 3.3 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 25 |
| Tabel 3.4 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 26 |
| Tabel 3.5 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk | 26 |
| Tabel 4.1 Pengaruh Daya terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Rasio F/S 0,4 gr/ml | 56 |
| Tabel 4.2 Pengaruh Rasio F/S terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Daya 600 W | 59 |
| Tabel 4.3 Pengaruh Metode terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Daya 300 W, Massa Bahan 60 gr..... | 61 |
| Tabel 4.4 Hasil Pemodelan Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada ekstraksi Minyak Lada Hitam pada Daya 300 W pada Berbagai Kondisi Operasi | 64 |
| Tabel 4.5 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 66 |
| Tabel 4.6 <i>Analysis of Variance</i> dari Desain Box-Behnken Bentuk <i>Fully Quadratic</i> Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh.... | 67 |
| Tabel 4.7 <i>Analysis of Variance</i> dari Desain Box-Behnken Bentuk <i>Reduced Quadratic</i> Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 69 |

| | |
|--|-----|
| Tabel 4.8 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 73 |
| Tabel 4.9 <i>Analysis of Variance</i> dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 74 |
| Tabel 4.10 Hasil Matriks Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dari Bahan Berukuran Utuh..... | 79 |
| Tabel 4.11 <i>Analysis of Variance</i> dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 80 |
| Tabel 4.12 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 85 |
| Tabel 4.13 <i>Fit Summary</i> dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh | 86 |
| Tabel 4.14 Ringkasan Statistika Model dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh86 | |
| Tabel 4.15 <i>Analysis of Variance</i> dari Model Linear pada Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh..... | 87 |
| Tabel 4.16 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk | 89 |
| Tabel 4.17 <i>Analysis of Variance</i> dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk | 90 |
| Tabel 4.18 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Andaliman Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> Menggunakan Bahan Berukuran Utuh..... | 96 |
| Tabel 4.19 Perbandingan Komponen Utama Minyak Andaliman pada Penelitian ini dengan Penelitian Terdahulu..... | 98 |
| Tabel 4.20 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Lada Hitam Ekstraksi <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> Menggunakan Bahan Berukuran Utuh..... | 101 |
| Tabel 4.21 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Lada Hitam Ekstraksi <i>Solvent-free Microwave-assisted Extraction</i> Menggunakan Bahan Berukuran Serbuk | 104 |
| Tabel 4.22 Perbandingan Komponen Minyak Lada Hitam pada Penelitian Ini dengan Spesifikasi Pasar dan Penelitian Terdahulu..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| Tabel 4.23 Hasil Pengukuran Berat Jenis Minyak Andaliman dan Lada Hitam. | 108 |
| Tabel 4.24 Hasil Analisa Kelarutan dengan Alkohol pada Minyak Andaliman dan Lada Hitam | 110 |

DAFTAR SINGKATAN

| | |
|-------------------------------|---|
| ANOVA | : <i>analysis of variance</i> |
| ARD | : <i>average relative deviation</i> |
| ARD ₁ | : <i>average relative deviation first-order</i> |
| ARD ₂ | : <i>average relative deviation second-order</i> |
| BBD | : Box-Behnken Design |
| cm | : centimeter |
| F/S | : rasio bahan baku terhadap volume pelarut (gr/ml) |
| F/D | : rasio bahan baku terhadap volume <i>distiller</i> (gr/ml) |
| GC-MS | : <i>gas chromatography-mass spectrometry</i> |
| GHz | : gigahertz |
| gr | : gram |
| k ₁ | : konstanta kinetika ekstraksi orde-satu (menit ⁻¹) |
| k ₂ | : konstanta kinetika ekstraksi orde-dua (gr/gr.menit) |
| MHD | : <i>microwave hydrodistillation</i> |
| ml | : mililiter |
| RSM | : <i>response surface methodology</i> |
| RSS | : <i>residual sum of squares</i> |
| R ² | : <i>performing coefficient of determination</i> |
| R ² _{adj} | : <i>adjusted coefficient of determination</i> |
| R ² _{pre} | : <i>predicted coefficient of determination</i> |
| R ₁ ² | : <i>performing coefficient of determination first-order</i> |
| R ₂ ² | : <i>performing coefficient of determination second-order</i> |
| SFME | : <i>solvent-free microwave-assisted extraction</i> |
| t | : waktu ekstraksi |
| W _s | : kapasitas ekstraksi pada kondisi saturasi (% gr/gr) |
| W _{s1} | : kapasitas ekstraksi pada kondisi saturasi untuk orde-satu |
| W _{s2} | : kapasitas ekstraksi pada kondisi saturasi untuk orde-dua |
| W _t | : kapasitas ekstraksi pada waktu t (% gr/gr) |
| W | : watt |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak atsiri terbesar dunia. Keberadaan tersebut didukung oleh kekayaan hayati dari negara agraris ini yang melimpah. Berdasarkan data, sekitar 45 jenis tanaman penghasil minyak atsiri terdapat di Indonesia. Namun hanya sekitar 15 jenis minyak dari tanaman tersebut yang telah mencapai pasar dunia (Kusuma, Altway dan Mahfud, 2019b) selebihnya masih perlu untuk dieksplor. Andaliman dan lada hitam merupakan contoh tanaman penghasil minyak atsiri yang belum dimanfaatkan dengan maksimal.

Andaliman merupakan salah satu rempah yang tumbuh di Sumatera Utara. Biji tanaman ini biasanya digunakan sebagai bumbu khusus masakan Batak seperti *naniura*, *naniarsik* dan *napinadar*. Berdasarkan analisis proksimat yang dilakukan oleh (Parhusip, 2006), andaliman memiliki kadar minyak atsiri sekitar 8,01% (*v/w wet basis*) dengan kandungan dominan adalah senyawa *terpenoid* (Elenora Kristanty dan Suriawati, 2014). Andaliman berpotensi untuk menghambat perkembangan bakteri *pathogen* (Parhusip, 2006) dan memiliki aktivitas sitotoksik yang mampu menghambat pertumbuhan sel kanker payudara T47D.

Lada hitam merupakan salah satu komoditas terbesar Indonesia tetapi masih memiliki sisi industri yang lemah karena sebagian besar dipasarkan dalam kondisi utuh. Padahal bila dilakukan pengolahan lebih lanjut, lada hitam dapat menjadi produk dengan nilai jual yang lebih tinggi. Lada hitam memiliki kandungan minyak atsiri sekitar 2%-6% (Lin dkk., 2014). Minyak atsiri lada mengandung senyawa *monoterpene*, *sesquiterpene* dan senyawa turunan *oxygenated* (Ravindran dan Kallapurackal, 2012). Minyak atsiri lada disebutkan memiliki aktivitas antibakteri yaitu menghambat perkembangan *Vibrio cholerae*, *Staphylococcus albus*, *Bacillus spp.* dan sebagainya, juga dapat menghentikan pertumbuhan dan produksi aflatoksin dari *Aspergillus parasitics*.

Kebutuhan minyak atsiri terus mengalami peningkatan. Di Indonesia sektor minyak atsiri, kosmetik dan wangi-wangian dalam lima tahun terakhir (2014-

2018) memiliki perkembangan ekspor dengan tren positif 4,6% serta untuk impor 6,71% (Badan Pusat Statistik, 2019). Pemenuhan permintaan minyak atsiri tersebut tentu perlu didukung oleh teknologi proses yang efektif dan efisien. Umumnya proses ekstraksi dilakukan dengan rangkaian peralatan konvensional yaitu dengan cara *soxhlet extraction*, *hydrodistillation conventional*, *steam distillation* dan *steam hydrodistillation*. Namun metode ekstraksi konvensional tersebut kurang efektif karena memerlukan waktu ekstraksi yang lama, konsumsi energi yang tinggi, kebutuhan pelarut dalam jumlah yang banyak dan kurang ramah lingkungan (Li dkk., 2012). Untuk mengatasi kekurangan metode ekstraksi tersebut, saat ini telah dikembangkan berbagai metode ekstraksi yang lebih efisien diantaranya ekstraksi menggunakan CO₂ superkritis, *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Dengan menggunakan metode tersebut proses ekstraksi berlangsung lebih cepat, produk lebih murni dan penggunaan energi yang lebih rendah (Wang dkk., 2006; Filly dkk., 2014).

Pernyataan tersebut didukung oleh penelitian yang dilakukan oleh (Golmakani dan Moayyedi, 2015) yang membandingkan antara *hydrodistillation conventional*, *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* pada pengambilan minyak atsiri dari *Citrus limon*. Berdasarkan penelitian tersebut diperoleh laju akumulasi minyak atsiri dengan metode *hydrodistillation conventional*, *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* sebesar $0,01 \pm 0,00$; $0,08 \pm 0,00$ dan $0,09 \pm 0,00$ g/min secara berurutan. Selain itu penelitian tersebut juga menunjukkan bahwa ekstraksi dengan *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* tidak menunjukkan penurunan senyawa volatil dibandingkan dengan metode *hydrodistillation*, yang dikonfirmasi melalui analisis GC-MS.

Berdasarkan data tersebut maka pada penelitian ini akan dilakukan peningkatan nilai tanaman andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC) dan lada hitam (*Piper nigrum* L) dengan pengolahan menjadi minyak atsiri menggunakan metode *microwave hydrodistillation* (MHD) dan *solvent-free microwave-assisted extraction* (SFME). Pertimbangan pemilihan metode yang dipakai adalah karena dapat mengurangi penggunaan pelarut dalam proses ekstraksi, metode ini juga cukup mudah untuk diaplikasikan dibandingkan proses ekstraksi CO₂ superkritis

yang membutuhkan kontrol yang tinggi dan memiliki resiko yang tinggi (Lin dkk., 2014).

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana proses ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME?
2. Bagaimana pengaruh parameter waktu ekstraksi, daya *microwave*, rasio bahan baku terhadap volume pelarut pada metode MHD, rasio bahan baku terhadap volume *distiller* pada metode SFME dan ukuran bahan (utuh dan serbuk) terhadap hasil ekstrak minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam?
3. Bagaimana model kinetika pada ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam menggunakan metode MHD dan SFME?
4. Bagaimana kondisi optimum proses ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME berdasarkan analisis *response surface methodology* (RSM)?
5. Bagaimana kualitas minyak atsiri andaliman dan lada hitam yang diekstraksi menggunakan metode MHD dan SFME?

1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan permasalahan dalam penelitian ini adalah;

1. Bahan yang digunakan adalah biji andaliman yang diambil dari Toba Samosir dan biji lada hitam yang diambil dari Jawa Timur.
2. Kondisi bahan baku yang digunakan adalah kering.
3. Ukuran serbuk bahan baku didasarkan pada penghancuran dengan *blender* pada penggunaan kecepatan dan waktu proses yang sama untuk setiap proses penghancuran dengan massa bahan yang sama.

1.4 Tujuan Penelitian

Berkenaan dengan rumusan masalah tersebut, maka yang menjadi tujuan penelitian ini adalah

1. Mempelajari proses ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam dengan menggunakan metode MHD dan SFME.

2. Mempelajari pengaruh parameter waktu ekstraksi, daya *microwave*, rasio bahan baku terhadap volume pelarut pada metode MHD, rasio bahan baku terhadap volume *distiller* pada metode SFME dan ukuran bahan (utuh dan serbuk) terhadap hasil ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam.
3. Menentukan model kinetika yang sesuai untuk menggambarkan proses ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam menggunakan metode MHD dan SFME.
4. Menentukan kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* minyak atsiri yang tinggi dari dengan metode MHD dan SFME berdasarkan analisis RSM.
5. Membandingkan kualitas minyak atsiri andaliman dan lada hitam antara hasil ekstraksi menggunakan metode MHD dengan SFME.

1.5 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

1. Memberikan informasi mengenai diversifikasi hasil panen andaliman dan lada hitam menjadi minyak atsiri dengan menggunakan proses ekstraksi MHD dan SFME.
2. Sebagai referensi bagi penulis selanjutnya yang hendak mendalami dan meneliti lebih lanjut mengenai proses ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC)

Tanaman andaliman (**Gambar 2.1**) tergolong tanaman semak dengan cabang rendah dan tinggi dapat mencapai 5 meter, memiliki cabang dan batang yang berduri. (Siregar, 2012) mengutip bahwa tanaman andaliman memiliki daun yang majemuk menyirip, beranak daun gasal, panjang 5-20 cm dan lebar 3-15 cm, dan terdapat kelenjer minyak. Rakis bersayap, permukaan bagian atas, bagian bawah rakis, dan anak daun berduri, 3-11 anak daun, ujung meruncing, tepi bergerigi halus, paling ujung terbesar anak daun berukuran panjang 1-7 cm, lebar 0,5-2 cm. Permukaan atas daun hijau mengkilat dan permukaan bawah hijau pucat, daun muda permukaan atas hijau dan bawah hijau kemerahan. Bunga di ketiak daun, bunga majemuk berbatas, anak payung menggarpu majemuk, kecil-kecil, dasar bunga rata atau bentuk kerucut, kelopak 5-7 bebas, warna kuning pucat, berkelamin dua, benang sari 5-6 duduk pada dasar bunga, kepala sari kemerahan, putik 3-4, bakal buah apokarp, bakal buah menumpang. Buah kotak sejati atau kapsul, bulat diameter 2-3 milimeter, muda berwarna hijau, tua berwarna merah, tiap buah satu biji, kulit keras, warna hitam berkilat.



Gambar 2.1 Tanaman Andaliman

Berdasarkan ciri-ciri tersebut, (Siregar, 2012) juga mengklasifikasikan tanaman andaliman menjadi:

| | |
|-----------|---------------------------------------|
| Divisi | : <i>Spermatophyta</i> |
| Subdivisi | : <i>Angiospermae</i> |
| Kelas | : <i>Dicotyledonae</i> |
| Ordo | : <i>Rutales</i> |
| Famili | : <i>Rutaceae</i> |
| Genus | : <i>Zanthoxylum</i> |
| Species | : <i>Zanthoxylum acanthopodium</i> DC |

Tanaman *Zanthoxylum acanthopodium* DC ini tumbuh di dataran tinggi dengan ketinggian 1500 meter di atas laut pada temperatur 15°C-18°C. Tanaman ini umumnya tumbuh liar dan dijumpai di tanah bekas pembakaran pembukaan lahan. Tanaman andaliman ini memiliki bentuk buah dan aroma yang serupa dengan rempah sansho (*Zanthoxylum piperitum* DC) dari Jepang serta tanaman yang dikenal dengan *Z. simulans* dan *Z. bungeanum* (Kristanty dan Suriawati, 2015).

2.1.1 Kandungan dan Manfaat Andaliman

Buah andaliman memiliki rasa dan aroma yang unik, apabila buah ini digigit maka akan memberikan aroma yang khas dengan rasa pedas getir yang memicu produksi air liur. Berdasarkan hasil uji *olfactory* yang pernah dilakukan oleh (Meutia dkk., 2015) menunjukkan bahwa andaliman kaya akan aroma dimana jenis aroma yang teridentifikasi adalah *sweet, flowery, sour, spicy, earthy* dan *green*. Berdasarkan hasil analisis proksimat yang dilakukan oleh Parhusip diketahui bahwa dalam andaliman terkandung protein (1,93%), lemak (2,58%), kadar air (67,71%), karbohidrat (25,98%), kadar abu total (1,8%) dan minyak atsiri (8,01% v/w, *wet basis*) (Parhusip, 2006).

Andaliman selain memberikan cita rasa pada makanan dan menghilangkan bau amis pada ikan dan daging mentah, ternyata andaliman juga bermanfaat dalam pengobatan tradisional yang digunakan dalam menyembuhkan sakit kepala. Selain itu, andaliman juga memiliki aktivitas antioksidan, antimikroba dan anti-inflamatori (Parhusip, 2006; Meutia dan Wardyanie, 2015).

2.1.2 Minyak Andaliman

Minyak atsiri andaliman mengandung senyawa *terpenoid* dengan mayoritas terdiri dari *monoterpene* teroksidasi. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan menunjukkan hasil analisis bahwa dominan komponen volatil pada ekstrak minyak andaliman adalah *geranyl acetate* (35,12%), *citronellol* (15,64%) dan *d-limonene* (11,87%) (Meutia dkk., 2015). Komponen *limonene* merupakan komponen yang menyamakan andaliman dengan tanaman-tanaman lain yang satu marga, komponen *limonene* ini menjadi satu kunci aroma andaliman yang memberikan aroma kulit jeruk. Komponen *citronellal* adalah komponen kunci utama andaliman yang memberi aroma sitrus, kuat dan hangat. Komponen-komponen aktif lainnya yang terdapat dalam ekstrak minyak andaliman menjadikannya efektif dalam menghambat bakteri gram positif (*Bacillus cereus* dan *Staphylococcus aureus*), bakteri gram negatif (*Pseudomonas*) juga beberapa jenis kapang seperti *Aspergillus flavus*, *Penicillium* dan *Fusarium* (Parhusip, 2006). Sebagai tambahan, (Siregar, 2012) juga mengutip bahwa ekstrak andaliman mampu menangkap oksigen singlet sehingga berpeluang untuk menjadi bahan baku industri pangan.

2.2 Lada (*Piper nigrum* L)

Tanaman lada merupakan salah satu bumbu dapur yang sangat dikenal secara luas. Tanaman ini merupakan tanaman tahunan yang tumbuh memanjat dengan ketinggian yang dapat mencapai 10 meter. Tanaman ini memiliki akar tunggang yang dapat menembus tanah sampai kedalaman 1-2 meter. Batangnya berbuku-buku dan berbentuk sulur yang dapat dikelompokkan menjadi 4 macam sulur yaitu sulur gantung, sulur panjat, sulur buah, dan sulur tanah. Daun tanaman lada merupakan daun tunggal dengan duduk daun berseling dan tumbuh pada setiap buku. Warna daun hijau muda pada waktu muda dan daun tua berwarna hijau mengkilat pada permukaan atas. Pertulangan daun melengkung dengan tepi daun bergelombang atau rata. Bunga-bunga terdapat pada cabang *plagiotrophic* (horizontal) yang tersusun dalam bulir (*spica*) atau untai (*amentum*). Buah lada berbentuk bulat berwarna hijau dan setelah masak berwarna merah (**Gambar 2.2**).



Gambar 2.2 Tanaman Lada (Joshi, Shrestha dan Adhikari, 2018)

Tanaman lada diklasifikasikan dalam taksonomi sebagai berikut (Joshi, Shrestha dan Adhikari, 2018);

| | |
|-----------|-------------------------|
| Kingdom | : <i>Plantae</i> |
| Divisi | : <i>Spermatophyta</i> |
| Subdivisi | : <i>Angiospermae</i> |
| Class | : <i>Dicotyledoneae</i> |
| Ordo | : <i>Piperales</i> |
| Familia | : <i>Piperaceae</i> |
| Genus | : <i>Piper</i> |
| Spesies | : <i>Piper nigrum L</i> |

Tanaman lada dapat tumbuh dengan baik di daerah dengan ketinggian 0-500 meter di atas permukaan laut, kelembapan udara 70%-90% dengan suhu kisaran 25°C-35°C. Tanaman lada asalnya pertama kali ditemukan di negara India tepatnya daerah Western Ghats, kemudian dibudidayakan dan dikenalkan ke daerah Eropa dan Asia. Di Indonesia tanaman ini berpusat di daerah Sumatera tepatnya di Lampung dan Kepulauan Bangka Belitung. Sedangkan di daerah lain tanaman ini telah dikembangkan di Kalimantan dan Sulawesi. Jenis lada di Indonesia dikenal dua jenis yaitu lada hitam (*Lampung black pepper*) dan lada putih (*Muntok white pepper*). Perbedaan kedua lada ini bukan terletak pada varietas lada-nya tetapi pada pengolahannya. Dimana lada putih dihasilkan dari pengolahan lebih lanjut lada hitam yang telah matang dengan proses yang sesuai (Ravindran dan Kallapurackal, 2012).

2.2.1 Kandungan dan Manfaat Lada Hitam

Dalam buah lada terdapat berbagai mineral seperti kalium, kalsium, seng, mangan, besi, magnesium dan kalsium. Mineral-mineral tersebut sangat diperlukan tubuh dalam mengontrol tekanan darah, sebagai antioksidan, respirasi sel, produksi sel darah dan lain sebagainya. Pada buah lada juga terkandung sejumlah vitamin seperti vitamin C, vitamin A dan *polifenol flavonoid* yang membantu tubuh menghilangkan radikal bebas dan melindungi dari penyakit. Sebagai tambahan berdasarkan data yang ada bahwa dalam 100 gram lada hitam terdapat 49% karbohidrat, 19,5% protein, 69% serat pangan dan lemak 11% (Risfaheri, 2012). Manfaat lain dari lada dalam dunia farmasi yaitu sebagai antidiabetes, antidepresan, mengurangi aktivitas tumor, analgesik, antipiretik dan lain sebagainya (Joshi, Shrestha dan Adhikari, 2018).

2.2.2 Minyak Lada

Komponen minyak lada terdiri dari sejumlah senyawa kimia volatil. Lebih dari 80 senyawa dalam minyak atsiri lada telah dilaporkan. Komponen utama dalam minyak lada adalah senyawa *monoterpene* dan *oxygenated*: *limonene*, *muscene*, *camphene*, α -*pinene*, β -*cymene*; senyawa *oxygenated monoterpene*: *borneol*, *camphor*, *carvacrol*, *carvone*, *carventanacetone*; senyawa *oxygenated sesquiterpenen*: *cubebol*, α -*bisabolol*, β -*bisabolol*; senyawa *miscellaneous*: *eugenol*, *safrole*, *piperonal*, *myristicin*; dan senyawa *phenolic* lainnya seperti *3- β -d-rutinoside*, *kaempferol 3-arabinoside*. Adapun komponen utama yang terdapat dalam minyak atsiri lada adalah α - dan β -*pinene*, *d-limonene*, β -*caryophyllene* (Ravindran dan Kallapurackal, 2012).

2.3 Ekstraksi Minyak Atsiri dengan Microwave

Untuk mengatasi kekurangan proses ekstraksi dengan menggunakan metode konvensional seperti cara *soxhlet extraction*, *hydrodistillation conventional*, *steam distillation* dan *steam hydrodistillation*, teknologi gelombang mikro telah banyak dikembangkan karena mempercepat proses ekstraksi, jumlah pelarut yang digunakan dan konsumsi energi lebih sedikit, ramah lingkungan dan mudah diaplikasikan karena dapat dioperasikan pada kondisi tekanan atmosferik.

Pemanasan dengan *microwave* terjadi secara cepat akibat adanya transfer energi yang berlangsung dengan dua mekanisme yaitu rotasi dipol dan konduksi ion. Transfer energi secara rotasi dipol terjadi akibat perbedaan nilai keelektronegatifan oksigen dan hidrogen dalam medan listrik, sehingga molekul air akan bergerak ke depan dan ke belakang untuk menyesuaikan dipolnya, pergerakan inilah yang menghasilkan friksi dan panas. Transfer energi kedua yaitu konduksi ion terjadi akibat adanya ion bebas atau ion sejenis dalam senyawa yang dipanaskan (Chemat dan Cravotto, 2013b).

Pada proses ekstraksi menggunakan *microwave* penyerapan energi sangat dipengaruhi oleh pemilihan pelarut supaya proses ekstraksi berlangsung lebih efisien. Pada pemilihan pelarut perlu mempertimbangkan kelarutan komponen, kemampuan penetrasi, interaksi terhadap matriks bahan dan konstanta dielektrik. Penyerapan energi *microwave* akan berlangsung dengan baik apabila menggunakan pelarut yang memiliki nilai konstanta dielektrik yang tinggi. Dimana konstanta dielektrik merupakan kemampuan pelarut untuk dapat terpolarisasi oleh medan listrik eksternal. Semakin besar nilai konstanta dielektrik pelarut, maka semakin baik pelarut tersebut dalam menyerap energi *microwave*. Selain itu, faktor lain yang perlu dipertimbangkan dalam pemilihan pelarut pada ekstraksi dengan *microwave* adalah *dissipation factor* yaitu kemampuan bahan untuk melepaskan panasnya terhadap molekul disekitarnya. Semakin besar nilai *dissipation factor* maka semakin baik pelarut tersebut melepaskan panas. Adapun nilai konstanta dielektrik dan *dissipation factor* beberapa pelarut dapat dilihat pada **Tabel 2.1**.

Tabel 2.1 Nilai Konstanta Dielektrik dan *Dissipation Factor* Beberapa Pelarut (Chemat dan Cravotto, 2013b)

| <i>Solvent</i> | Konstanta Dielektrik, ϵ' | Dissipation factor, $\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$) |
|----------------|-----------------------------------|--|
| Aceton | 20,7 | 5555 |
| Acetronitril | 37,5 | |
| Ethanol | 24,3 | 2500 |
| Hexane | 1,89 | |
| Methanol | 32,6 | 6400 |
| 2-Propanol | 19,9 | 6700 |
| Water | 78,3 | 1570 |
| Ethyl Acetat | 6,02 | 5316 |

2.3.1 *Microwave Hydrodistillation*

Ekstraksi dengan *microwave hydrodistillation* atau sering dikenal dengan istilah MHD merupakan kombinasi proses ekstraksi *hydrodistillation* dengan pemanasan gelombang mikro. Pada proses ekstraksi ini energi gelombang mikro akan menembus labu ekstraksi yang kemudian diserap oleh pelarut yang digunakan yaitu umumnya air. Energi tersebut akan diubah menjadi panas dan kemudian ditransfer ke bahan yang hendak diekstrak. Energi panas tersebut selanjutnya akan menyerang matriks bahan sehingga kandungan minyak akan keluar dari kelenjar minyak. Proses ekstraksi, dengan metode *microwave hydrodistillation* ini merupakan proses ekstraksi dengan *microwave* yang paling umum digunakan. Berbagai penelitian yang membandingkan antara proses ekstraksi *microwave hydrodistillation* dengan *hydrodistillation* telah dilakukan. Salah satunya adalah penelitian yang dilakukan oleh (Kusuma, Altway dan Mahfud, 2019b) yang mempelajari proses ekstraksi minyak atsiri dari daun *patchouli* (*Pogostemon cablin*). Pada penelitian tersebut dikatakan bahwa ekstraksi dengan menggunakan *microwave* merupakan metode *green extraction* yang ramah lingkungan, karena jumlah emisi CO₂ dalam proses ekstraksi minyak atsiri dengan metode *hydrodistillation* jauh lebih besar dibandingkan dengan metode *microwave hydrodistillation*. Hasil penelitian tersebut juga menunjukkan bahwa metode *microwave hydrodistillation* memerlukan waktu ekstraksi yang lebih singkat yaitu 126 menit sedangkan *hydrodistillation* memerlukan waktu 417 menit dimana *yield* ekstraksi *microwave hydrodistillation* juga lebih besar yaitu 2,72% sedangkan *yield hydrodistillation* 2,61 %.

2.3.2 *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Solvent-free microwave extraction merupakan metode ekstraksi dengan bantuan gelombang mikro sebagaimana metode *microwave hydrodistillation*. Perbedaannya adalah terletak pada ada tidaknya penambahan pelarut pada proses ekstraksi. Bila dalam proses ekstraksi *microwave hydrodistillation* digunakan pelarut untuk membantu proses ekstraksi maka pada metode *solvent-free microwave extraction* tidak menggunakan pelarut (Wang dkk., 2006). Proses ekstraksi hanya bergantung pada kadar air dari bahan yang diekstrak. Dimana kadar

air bahan dapat ditambah dengan melakukan perendaman bahan sebelum proses ekstraksi dilakukan. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Filly dkk., 2014) pada ekstraksi minyak atsiri dari *Rosmarinus officinalis L.* yang membandingkan antara *hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* menunjukkan bahwa metode *solvent-free microwave extraction* secara kuantitatif dan kualitatif memiliki nilai yang mendekati dengan yang diperoleh melalui metode *hydrodistillation* sekalipun waktu yang digunakan lebih singkat yaitu 30 menit sementara untuk metode *hydrodistillation* memerlukan waktu 2 jam. Pada penelitian tersebut juga ditambahkan bahwa metode *solvent-free microwave extraction feasible* untuk dilakukan dalam skala pilot.

2.4 Parameter Minyak Atsiri

Untuk menunjang kelangsungan perdagangan minyak atsiri di nusantara, maka telah ditetapkan standar mutu yang meliputi syarat umum dan syarat khusus minyak atsiri. Syarat umum diantaranya adalah warna dan bau minyak, bobot jenis, indeks bias, putaran optik, serta kelarutan dalam etanol sedangkan syarat khusus yaitu kadar bahan aktif dalam minyak tersebut, misalnya untuk minyak nilaim maka ditetapkan kadar *patchouli alcohol*, dan kadar *eugenol* untuk minyak cengkeh. Parameter-parameter minyak atsiri ini berbeda-beda untuk setiap jenis minyak atsiri. Perlu diketahui bahwa hanya minyak atsiri yang telah memiliki pasar ekonomi yang biasanya telah ditetapkan standar mutunya. Sedangkan untuk minyak atsiri yang belum memiliki pasar yang luas belum memiliki ketetapan standar mutu. Namun sekalipun demikian parameter sifat fisik minyak atsiri yang paling sering diukur adalah berat jenis dan kelarutan dalam alkohol.

2.4.1 Berat Jenis

Besar nilai berat jenis minyak atsiri tergantung pada fraksi komponen dalam minyak tersebut. Apabila dominan fraksinya adalah fraksi ringan, maka nilai berat jenis lebih kecil dari air dan pada produk hasil ekstraksi berada di layer atas fase *aqueous*. Demikian sebaliknya bila dominan adalah fraksi berat maka nilai berat jenis lebih besar dari air dan dikonfirmasi dari keberadaannya yang terdapat pada lapisan bawah dari campuran hasil ekstraksi.

2.4.2 Kelarutan dalam Alkohol

Kelarutan minyak atsiri dalam alkohol perlu diukur karena faktor ini biasanya digunakan untuk mengetahui kemurnian minyak atsiri. Minyak atsiri dapat larut dalam alkohol pada perbandingan tertentu tergantung komponen minyak atsiri tersebut. Semakin sukar minyak atsiri larut dalam alkohol maka semakin besar kandungan terpen minyak tersebut.

2.5 Kinetika Proses Ekstraksi

Pemodelan kinetika ekstraksi pada penelitian ini dilakukan menggunakan model orde-satu dan orde-dua. Pemodelan kinetika ini merupakan pendekatan yang dilakukan untuk mempelajari proses ekstraksi secara eksperimen.

2.5.1 Model Kinetika Orde-satu

Model kinetika orde-satu yang digunakan adalah model yang dikenalkan oleh (Lagergren, 1898) dengan persamaan seperti berikut:

$$\frac{dW_t}{dt} = k_1(W_s - W_t) \quad (2.1)$$

Persamaan (2.1) tersebut diintegrasikan dengan kondisi batas $W_t = 0$ pada $t = 0$, dan $W_t = W_t$ pada $t = t$. sehingga diperoleh **Persamaan (2.2)**.

$$\ln \frac{W_s}{W_s - W_t} = k_1 t \quad (2.2)$$

Penguraian lebih lanjut terhadap persamaan (2.2) akan menghasilkan **Persamaan (2.3)**.

$$W_t = W_s (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

Pada penelitian ini, nilai k_1 (menit^{-1}) adalah konstanta kinetika ekstraksi orde-satu, t (menit) sebagai waktu ekstraksi, W_t (% gr/gr) adalah kapasitas ekstraksi pada waktu t dan W_s (% gr/gr) adalah kapasitas ekstraksi pada kondisi saturasi.

2.5.2 Model Kinetika Orde-dua

Model kinetika orde-dua oleh (Ho, 2005) dapat ditulis seperti **Persamaan (2.4)**.

$$\frac{dW}{dt} = k_1(W_s - W_t)^2 \quad (2.4)$$

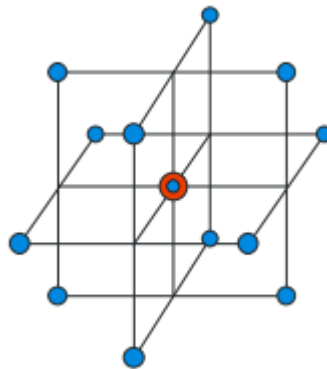
Selanjutnya persamaan tersebut diintegrasikan pada kondisi $W_t = 0$ pada $t = 0$ dan $W_t = W_t$ pada $t = t$. sehingga diperoleh **Persamaan (2.5)**.

$$W_t = \frac{W_s^2 k_2 t}{1 + W_s k_2 t} \quad (2.5)$$

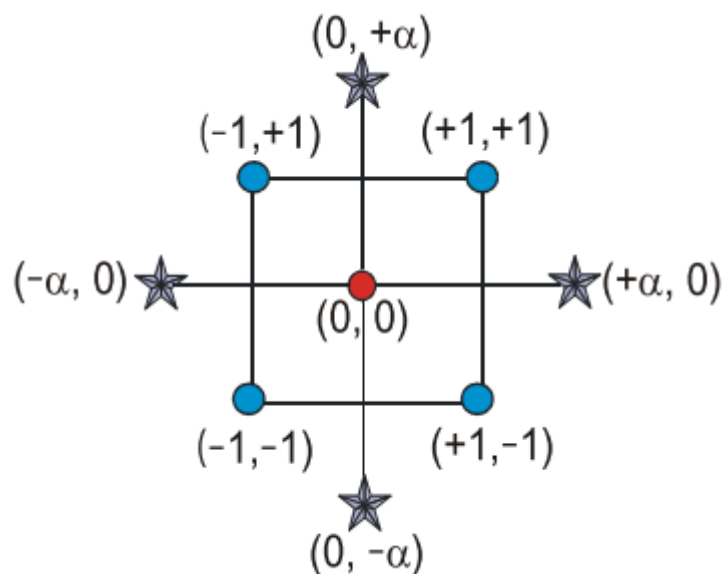
Dengan nilai k_2 (gr/gr.menit) adalah konstanta kinetika ekstraksi untuk orde-dua.

2.6 *Response Surface Methodology*

Response surface methodology merupakan model matematika statistik yang dapat digunakan untuk menganalisa hubungan interaksi antara variabel bebas proses dan selanjutnya menentukan kondisi optimum variabel tersebut untuk mendapatkan nilai variabel *response* yang maksimal (Bezerra dkk., 2008). Dalam penerapannya sebelum mengaplikasikan *response surface methodology* maka pertama kali perlu dipilih desain percobaan yang akan berpengaruh pada area desain. Model orde-satu/linier dalam desain penelitian dapat digunakan ketika tidak terdapat kurva pada interaksi faktor atau dengan kata lain fungsi yang terbentuk adalah linier. Akan tetapi pendekatan fungsi linier tidak dapat menjelaskan pengaruh perubahan variabel secara bersamaan pada *response*, untuk itu perlu digunakan fungsi kuadratik. Contoh model *response surface* yang mendukung fungsi kuadratik adalah Box-Behnken, *central composite* dan Doehlert *design*. Model desain yang umum digunakan adalah Box-Behnken dan *central composite*. Perbedaan kedua model ini terletak pada penentuan titik-titik desain pada area desain yang dapat diilustrasikan seperti pada **Gambar 2.3 dan 2.4**. Berdasarkan gambar tersebut terlihat bahwa untuk desain Box-Behnken tidak memiliki *star points*. Hal tersebut mempengaruhi jumlah kombinasi matriks variabel yang dihasilkan, sebagai contoh untuk kondisi tiga variabel, Box-Behnken *design* akan memiliki jumlah kombinasi matriks sebanyak 13 *runs* termasuk satu *center point*, sedangkan *central composite design* akan memiliki jumlah kombinasi matriks variabel sebanyak 15 termasuk diantaranya satu *center point*. Selain itu pada Box-Behnken, masing-masing variabel hanya diatur dalam tiga level sedangkan pada *central composite* masing-masing variabel diatur menjadi lima level desain. Dalam pelaksanaannya, kombinasi matriks Box-Behnken desain lebih mudah diaplikasikan karena pada *central composite* keberadaan *star points* dapat bernilai desimal (The Stat-Ease Team, 2014).



Gambar 2.3 Box-Behnken Design (The Stat-Ease Team, 2014)



Gambar 2.4 Central Composite Design (The Stat-Ease Team, 2014)

Adapun persamaan kuadrat yang digunakan adalah seperti pada **Persamaan (2.6)**.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + e_i \quad (2.6)$$

Dengan nilai $\beta_0, \beta_{ii}, \beta_i, \beta_j$ adalah konstanta dalam regresi untuk *intercept*, linier, kuadratik dan interaksi, x_i, x_j faktor-faktor yang berpengaruh terhadap variabel respon, k merupakan jumlah variabel dan ε merupakan *error*.

2.7 Penelitian Terdahulu

Penelitian terdahulu yang menjadi perbandingan pada penelitian ini dapat dilihat pada **Tabel 2.2**.

Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu

| Bahan | Kondisi operasi yang digunakan | Hasil | Referensi |
|----------------------------|---|--|---|
| Buah andaliman | Maserasi: Pelarut campuran etil asetat dan etanol (1:1), suhu = 40 °C, waktu = 4 jam | <i>Citronellol</i> = 21,63% <i>Geranyl acetate</i> = 11,67% | (Meutia dan Wardayanie, 2015) |
| | Suhu = 40 °C, waktu = 6 jam | <i>D-Limonene</i> = 37,87% <i>Geranyl acetate</i> = 23,97% | |
| Buah andaliman | <i>Stirring</i> : Pelarut <i>petroleum ether</i> t = 6 jam | Antioksidan <i>cytotoxic</i> | (Anggraeni dkk., 2014) |
| Buah andaliman | <i>Shaker</i> : Pelarut etanol, volume pelarut = 170 ml, massa bahan = 6 gram (bubuk), waktu = 4 jam | Rendemen 13,03% (berat kering) | (Tensiska dan Andarwulan, 2003) |
| | Soklet: volume pelarut = 150 ml, massa bahan = 6 gram (bubuk) t = 5 jam 30 menit | Rendemen = 4,10 % (berat kering) | |
| Lada hitam | Distilasi menggunakan penangas Pelarut heksan Massa bahan = 50 g, volume = 150 ml, waktu = 5 jam | <i>Yield</i> = 4,95% | (Sulhatun, Jalaluddin dan Tisara, 2013) |
| | Pelarut aseton, massa bahan = 50 g, volume = 150 ml, waktu = 5 jam | <i>Yield</i> = 1,26% | |
| Lada hitam dari Bangladesh | <i>Hydrodistillation</i> , waktu = 4 jam | <i>Yield</i> = 2,16 % <i>Caryophyllene</i> = 18,4% <i>Alpha-pinene</i> = 16,7% | (Aziz dkk., 2012) |
| Lada hitam dari India | <i>Hydrodistillation</i> , waktu = 4 jam | <i>Yield</i> = 1,99 % <i>D-limonene</i> = 15,2% <i>3-ceren</i> = 32,611% | |

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Garis Besar Penelitian

Proses ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam akan dilakukan dengan menggunakan metode MHD dan SFME. Pada metode ekstraksi MHD digunakan pelarut akuades dengan jumlah yang konstan untuk semua variabel bebas penelitian. Sementara itu, pada metode ekstraksi SFME tidak digunakan penambahan pelarut melainkan dilakukan perendaman untuk waktu konstan (30 menit) sebelum proses ekstraksi dimulai. Kondisi bahan yang digunakan dalam penelitian adalah kering, dimana kadar air biji andaliman $\pm 12,36\%$, sedangkan kadar air biji lada hitam $\pm 0,11\%$. Ekstraksi minyak atsiri berlangsung dengan menyalakan *microwave*. Waktu ekstraksi mulai dihitung semenjak tetes pertama mengalir pada adaptor *Clevenger*. Selanjutnya proses dibiarkan sampai waktu ekstraksi selesai, kemudian dilakukan pemisahan minyak atsiri dari ekstrak. Minyak atsiri yang dihasilkan selanjutnya dianalisis.

3.2 Bahan dan Peralatan Penelitian

3.2.1 Bahan Penelitian

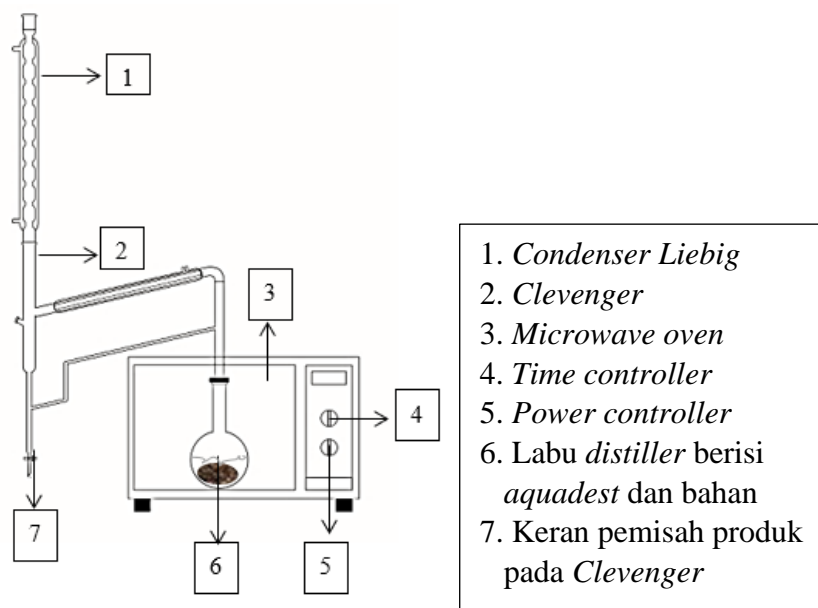
Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah

1. Biji andaliman: kondisi biji kering
2. Biji lada: kondisi biji kering.
3. Akuades: digunakan sebagai pelarut pada metode ekstraksi MHD dan untuk perendaman pada proses ekstraksi dengan SFME. Untuk air proses pada pendingin digunakan air PDAM.
4. N-heksan: kualitas teknis, digunakan untuk memudahkan pemisahan minyak atsiri dari hasil ekstraksi. N-heksan hanya digunakan pada saat minyak yang dihasilkan sangat sedikit.
5. Alkohol: etanol 95%, digunakan untuk analisa kelarutan minyak atsiri.

3.2.2 Peralatan Penelitian

3.2.2.1 Peralatan *Microwave Hydrodistillation*

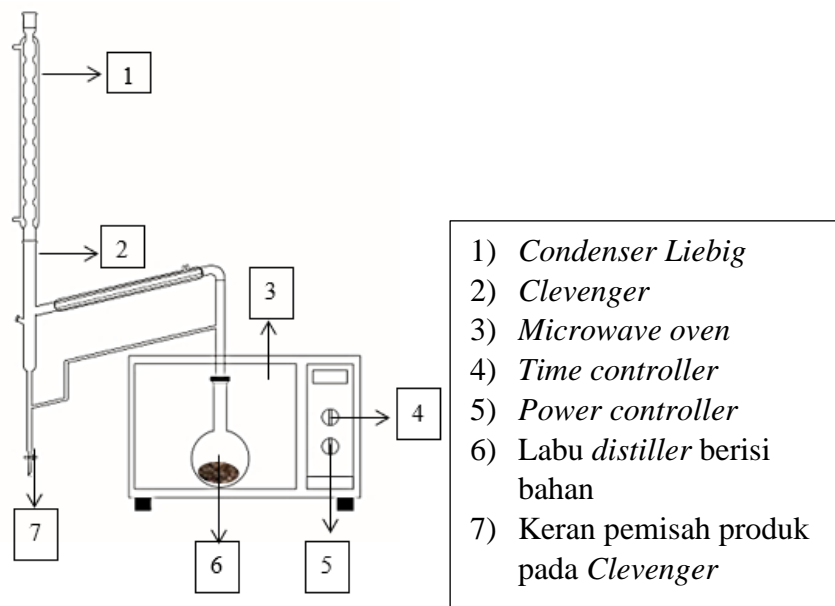
Rangkaian peralatan ekstraksi dengan MHD dapat dilihat pada **Gambar 3.1**. Adapun spesifikasi *microwave oven* yang digunakan adalah Elektrolux model EMM-2308X dengan dimensi 292,5 mm x 465 mm x 370 mm, daya maksimum 800 W dan frekuensi 2,45 GHz.



Gambar 3.1 Rangkaian Peralatan Proses Ekstraksi Menggunakan *Microwave Hydrodistillation*

3.2.2.2 Peralatan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Peralatan yang digunakan pada ekstraksi dengan menggunakan SFME sebagaimana pada **Gambar 3.2** sama dengan yang digunakan pada MHD.



Gambar 3.2 Rangkaian Peralatan Proses Ekstraksi dengan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

3.3 Prosedur Penelitian Ekstraksi

3.3.1 Prosedur Ekstraksi dengan Metode *Microwave Hydrodistillation*

Prosedur ekstraksi MHD yang dilakukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Melakukan instalasi peralatan ekstraksi sebagaimana pada Gambar 3.1
2. Menimbang bahan baku sesuai dengan variabel rasio terhadap pelarut yang telah ditentukan.
3. Memasukkan bahan ke dalam *distiller* dan menambahkan pelarut sebanyak 200 ml.
4. Menyalakan keran air untuk sistem pendingin.
5. Menyalakan *microwave* sesuai dengan daya yang ditentukan. Waktu ekstraksi dihitung semenjak tetes pertama keluar dari adaptor. Kemudian proses dibiarkan berlangsung sesuai dengan variabel ekstraksi.
6. Menghentikan proses ekstraksi dan memisahkan minyak dari hasil ekstraksi pada corong pemisah. Dalam hal ini dilakukan penambahan n-heksan bila minyak atsiri yang dihasilkan sedikit.
7. Menampung campuran minyak atsiri dan n-heksan pada botol vial yang sebelumnya telah ditimbang.

8. Memisahkan n-heksan dari minyak atsiri dengan cara membiarkan campuran terbuka pada kondisi ruangan sampai n-heksan menguap semua yang ditandai dengan timbangan sampel yang konstan.
9. Menimbang minyak atsiri yang diperoleh menggunakan neraca analitik.
10. Menyimpan minyak atsiri dalam botol vial dengan kondisi tertutup rapat untuk selanjutnya dianalisa.

3.3.2 Prosedur Ekstraksi dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

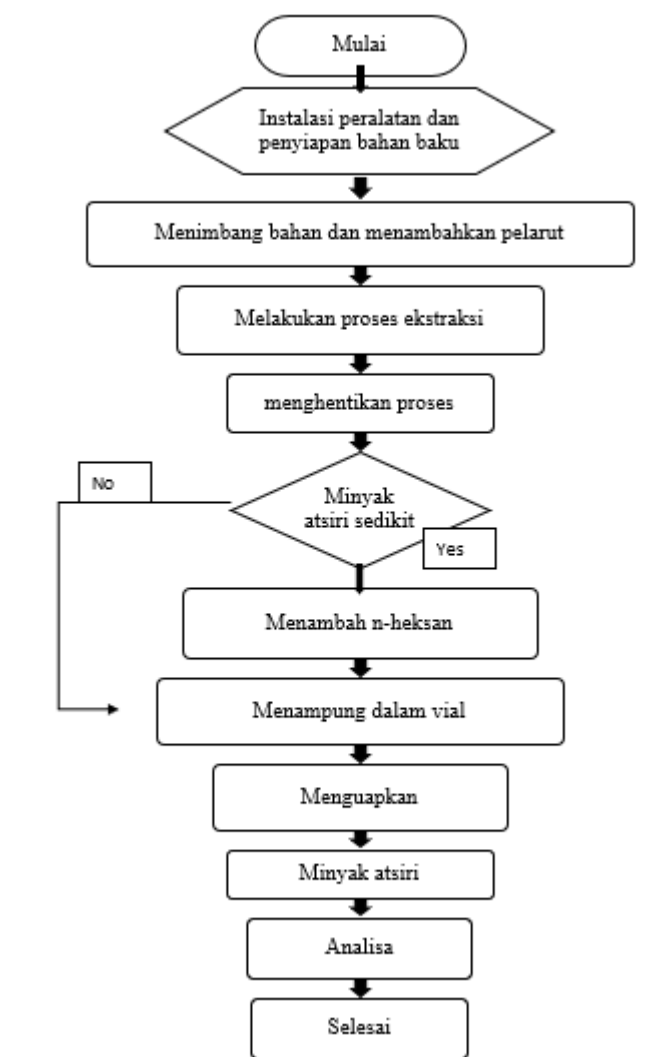
Prosedur ekstraksi SFME yang dilakukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Melakukan instalasi peralatan ekstraksi sebagaimana pada Gambar 3.2
2. Menimbang bahan baku sesuai dengan variabel rasio terhadap *distiller* yang telah ditentukan.
3. Melakukan perendaman bahan baku penelitian selama 30 menit.
4. Meniriskan bahan hasil rendaman dan memasukkan bahan ke dalam *distiller*.
5. Menyalakan keran air untuk sistem pendingin.
6. Menyalakan *microwave* sesuai dengan daya yang ditentukan. Waktu ekstraksi dihitung semenjak tetes pertama keluar dari adaptor. Kemudian proses dibiarkan berlangsung sesuai dengan variabel ekstraksi.
7. Menghentikan proses ekstraksi dan memisahkan minyak dari hasil ekstraksi pada corong pemisah. Dalam hal ini dilakukan penambahan n-heksan bila minyak atsiri yang dihasilkan sedikit.
8. Menampung campuran minyak atsiri dan n-heksan pada botol vial yang sebelumnya telah ditimbang.
9. Memisahkan n-heksan dari minyak atsiri dengan cara membiarkan campuran terbuka pada kondisi ruangan n-heksan menguap semua yang ditandai dengan timbangan sampel yang konstan.
10. Menimbang minyak atsiri yang diperoleh menggunakan neraca analitik.
11. Menyimpan minyak atsiri dalam botol vial dengan kondisi tertutup rapat untuk selanjutnya dianalisis.

3.4 Diagram Prosedur Penelitian Ekstraksi

3.4.1 Diagram Alir Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation*

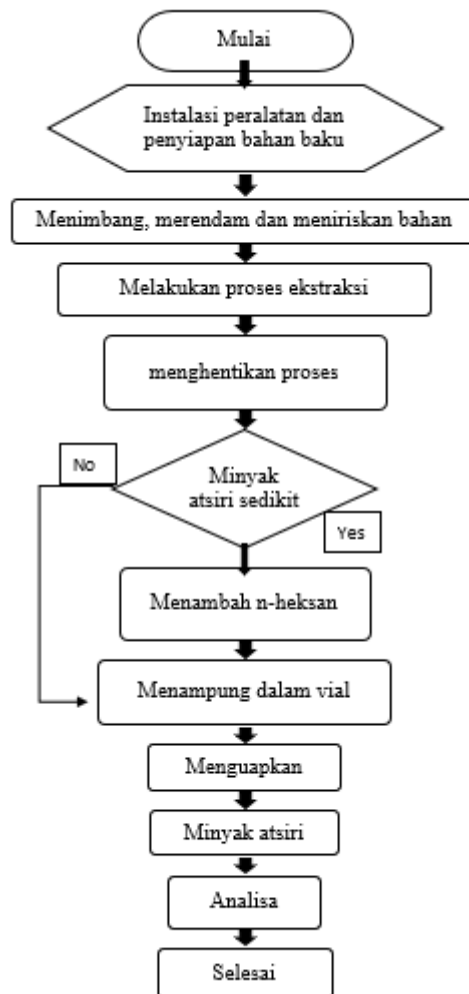
Prosedur penelitian ekstraksi *microwave hydrodistillation* dapat dilihat pada **Gambar 3.3**.



Gambar 3.3 Diagram Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation*

3.4.2 Diagram Alir Proses *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Diagram alir untuk proses *solvent-free microwave-assisted extraction* terdapat pada **Gambar 3.4**.



Gambar 3.4 Diagram Proses *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

3.5 Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

3.5.1 Kondisi operasi

Kondisi operasi yang digunakan pada proses *microwave hydrodistillation* adalah sebagai berikut:

1. Tekanan atmosferik
2. Volume pelarut 200 ml

Kondisi operasi yang digunakan pada proses *solvent-free microwave-assisted extraction* adalah sebagai berikut:

1. Tekanan atmosferik
2. Volume pelarut 200 ml

3.5.2 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah

1. Metode ekstraksi: *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.
2. Daya *microwave*: 300, 450 dan 600 W.
3. Ukuran: utuh dan serbuk.
4. Rasio bahan baku terhadap pelarut: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5.
5. Rasio bahan baku terhadap *distiller*: 0,04; 0,06; 0,08; 0,1.
6. Waktu ekstraksi: 1, 2, 3 dan 4 jam.
7. Waktu pengamatan untuk kinetika ekstraksi dilakukan setiap 20 menit.

3.6 Pemodelan Proses Ekstraksi

Proses ekstraksi minyak atsiri andaliman dan lada hitam dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave-assisted extraction* dilakukan menggunakan model berikut:

3.6.1 Pemodelan Kinetika Ekstraksi

Pendekatan model dilakukan dengan menggunakan *fitting parameter* yang menghitung nilai *residual sum of squares* (RSS) (Radosavljevic dkk., 2018) antara hasil eksperimen dan model berdasarkan **Persamaan (3.1)**.

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_{exp} - y_{model})^2 \quad (3.1)$$

Kesesuaian model dilihat dari nilai *performing coefficient of determination* (R^2) dan *average relative deviation* (ARD) dengan perhitungan menggunakan **Persamaan (3.2)** (Chanioti dan Tzia, 2018).

$$ARD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{exp_i - calc_i}{exp_i} \right| \quad (3.2)$$

Adapun algoritma untuk pemodelan kinetika dapat diuraikan sebagai berikut:

1. *Input data yield* percobaan pada masing-masing waktu (t) pada *software* Microsoft excel.
2. Hitung nilai kinetika model dengan menggunakan Persamaan (2.3) untuk model kinetika orde-satu dan Persamaan (2.5) untuk model kinetika orde-

dua, dimana untuk trial awal, nilai parameter W_s adalah *yield* pada $t=240$ dan nilai k adalah sembarang angka misalnya 0,1.

3. Hitung nilai RSS, R^2 dan ARD masing-masing model.
4. Lakukan *fitting parameter* untuk masing-masing model dengan menggunakan menu *solver* pada Microsoft excel yaitu *set objective* nilai RSS *to min, by changing variables cells* nilai k dan W_s , kemudian *solve*.
5. Berdasarkan hasil *solver* akan diperoleh nilai W_{s1} , W_{s2} , k_1 dan k_2 baru dengan nilai RSS, R^2 dan ARD pada masing-masing model.

3.6.2 *Response Surface Methodology*

Model *response surface methodology* yang digunakan dalam penelitian ini adalah Box-Behnken Design untuk tiga variabel (**Tabel 3.1-3.5**). Pemodelan dilakukan menggunakan *software Design-Expert 12 (Trial version; State-Ease Inc., Minneapolis, USA)* dengan pendekatan *response* berdasarkan persamaan model *quadratic* seperti pada **Persamaan (2.6)**.

Adapun algoritma untuk pemodelan *response surface* dapat diuraikan sebagai berikut:

1. *Input* parameter desain beserta level masing-masing parameter untuk masing-masing model sebagaimana data pada Tabel 3.1-3.5 pada *software Design-Expert 12*.
2. Tentukan jumlah *center points*, kemudian tentukan variabel *response* dalam hal ini *yield*.
3. Setelah itu akan muncul kombinasi matriks desain.
4. *Input* nilai *yield* hasil percobaan.
5. Lakukan *analysis of variance* (ANOVA), apabila model memiliki nilai *p-value* $<0,05$ (*significant*) dan *lack of fit* memiliki nilai *p-value* $>0,05$ (*insignificant*) maka model digunakan, tetapi bila salah satu dari nilai tersebut tidak memenuhi maka dilakukan desain ulang model.
6. Bila model yang diperoleh telah memenuhi kemudian dilakukan optimasi pada menu *optimization* dalam *software* dengan mengatur nilai parameter *in range* sedangkan *yield* diatur *maximize*.
7. Dari hasil pemodelan akan diperoleh persamaan model dan solusi model untuk mendapatkan kondisi operasi dengan *yield* tinggi.

Tabel 3.1 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Level | Faktor | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | A: Microwave power (W) | B: Ratio Feed/Solvent (gr/ml) | C: Extraction time (min) |
| Low (-1) | 300 | 0,3 | 20 |
| Moderate (0) | 450 | 0,4 | 80 |
| High (+1) | 600 | 0,5 | 140 |

Tabel 3.2 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Level | Faktor | | |
|--------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | A: Microwave power (W) | B: Ratio Feed/Distiller (gr/ml) | C: Extraction time (min) |
| Low (-1) | 300 | 0,04 | 40 |
| Moderate (0) | 450 | 0,08 | 80 |
| High (+1) | 600 | 0,12 | 120 |

Tabel 3.3 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Level | Faktor | | |
|--------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | A: Microwave power (W) | B: Ratio Feed/Solvent (gr/ml) | C: Extraction time (min) |
| Low (-1) | 300 | 0,2 | 80 |
| Moderate (0) | 450 | 0,4 | 160 |
| High (+1) | 600 | 0,6 | 240 |

Tabel 3.4 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Level | Faktor | | |
|--------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | A: Microwave power (W) | B: Ratio Feed/Distiller (gr/ml) | C: Extraction time (min) |
| Low (-1) | 300 | 0,04 | 40 |
| Moderate (0) | 450 | 0,08 | 80 |
| High (+1) | 600 | 0,12 | 120 |

Tabel 3.5 Parameter Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk

| Level | Faktor | | |
|--------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | A: Microwave power (W) | B: Ratio Feed/Distiller (gr/ml) | C: Extraction time (min) |
| Low (-1) | 150 | 0,04 | 60 |
| Moderate (0) | 300 | 0,06 | 120 |
| High (+1) | 450 | 0,08 | 180 |

Hasil pemodelan Box-Behnken tersebut selanjutnya dievaluasi berdasarkan analisa *contour* dan *analysis of variance* (ANOVA) menggunakan *menu* yang telah terdapat pada *software* tersebut.

3.7 Parameter yang Diukur

Parameter yang diukur dan dianalisa dari minyak atsiri andaliman dan lada hitam adalah

1. Pengukuran *yield* minyak atsiri

Yield minyak atsiri dihitung berdasarkan **Persamaan (3.3)**.

$$Yield = \frac{\text{berat minyak atsiri}}{\text{berat bahan baku} \times (1 - \text{kadar air} (\%))} \times 100\% \quad (3.3)$$

2. Minyak andaliman dan lada hitam dianalisa menggunakan *gas chromatography mass spectrometry* (GC-MS).

3. Penetapan sifat fisik minyak atsiri

a. Analisa berat jenis dengan menggunakan piknometer

b. Analisa kelarutan dalam alkohol

Analisa dilakukan dengan menambahkan minyak atsiri ke dalam 1 ml etanol 95% dalam tabung reaksi. Penambahan dilakukan setetes demi setetes dan pada setiap penambahan campuran dikocok kemudian didiamkan dan dilakukan pengamatan terhadap perubahan yang terjadi. Apabila campuran membentuk campuran homogen maka dilakukan kembali penambahan minyak atsiri. Penambahan dihentikan hingga diperoleh kelarutan maksimum minyak atsiri dalam alkohol yang ditandai dengan mulai terbentuknya fase/layer yang terpisah.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

*"Segala perkara dapat kutanggung di dalam
Dia yang memberi kekuatan kepadaku"*

BAB 4

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Minyak Atsiri dari Andaliman dan Lada menggunakan *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Pada penelitian ini, bagian tanaman andaliman dan lada hitam yang diekstraksi adalah bagian biji. Dasar pemilihan bagian ini mengacu pada literatur yang menyebutkan adanya potensi biji tanaman andaliman dan lada hitam sebagai sumber minyak atsiri dengan kadar secara berurutan sebesar 8,01% (*wet basis*) (Parhusip, 2006) dan 2%-6% wt (Lin dkk., 2014). Sedangkan pada bagian lain tanaman seperti daun memiliki rendeman minyak atsiri yang lebih rendah. (Sri, Jayuska dan Ardiningsih, 2015) melaporkan rendeman minyak atsiri pada daun lada sekitar 0,073% w/w. Adapun besar rendemen minyak atsiri pada daun andaliman belum dilaporkan. Namun demikian, (Bhattacharya dan Zaman, 2009) dalam penelitian ekstraksi minyak atsiri yang membandingkan penggunaan bahan antara biji dan daun dari tanaman ber-*genus* sama dengan andaliman, yaitu tanaman *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC, menyebutkan bahwa kadar minyak atsiri dari biji lebih tinggi (5,12% v/w) daripada kadar minyak atsiri yang terdapat pada daun (0,76% v/w) serta komponen yang teridentifikasi pada minyak dari biji juga lebih banyak.

Proses ekstraksi minyak atsiri dari biji andaliman dan lada dengan metode *microwave hydrodistillation* (MHD) dan *solvent-free microwave-assisted extraction* (SFME) memiliki sistem peralatan yang sama dengan desain *Clevenger condenser* yang mendukung proses *cohobation*. Proses ini adalah siklus pengembalian air kondensat ke dalam labu ekstraksi (Manousi, Sarakatsianos dan Samanidou, 2019) sehingga dapat meminimalkan kerusakan pada bahan seperti menjadi sangat kering dan gosong akibat penguapan yang terjadi selama proses ekstraksi berlangsung. Air kondensat dalam proses pada metode SFME merupakan hasil penguapan air dalam bahan setelah perendaman 30 menit, sedangkan pada metode MHD berasal dari penguapan air dalam bahan dan juga pelarut. Ekstraksi

minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD menggunakan air sebagai pelarut dengan alasan selain ramah lingkungan, murah, mudah didapat dan tersedia dalam jumlah yang banyak, air juga memiliki konstanta dielektrik yang tinggi (**Tabel 2.1**) sehingga mendukung penyerapan gelombang *microwave* (Chemat dan Cravotto, 2013b). Dalam proses ekstraksi ini, peran air sebagai pelarut bukan berarti melarutkan minyak atsiri karena prinsip ekstraksi pada kasus ini bukanlah berdasarkan kelarutan, melainkan air dalam proses ini berperan sebagai media yang membantu memecahkan matriks bahan sehingga minyak atsiri dapat berdifusi (Aramrueang, Asavasanti dan Khanunthong, 2019). Selain itu, air juga berperan sebagai fase pendispersi dalam proses penguapan minyak atsiri dari sistem. Sistem minyak atsiri dan air membentuk *immiscible mixture*, dimana minyak atsiri akan terdispersi dalam air dan menguap pada titik didih yang lebih rendah daripada titik didih murni masing-masing komponen tersebut (Berk, 2009). Sebagai contoh suhu didih air dan minyak lada hitam secara berurutan adalah 100°C (Geankoplis, 1993) dan 166°C (Parchem,) pada tekanan uap 1 atm, maka campuran minyak lada hitam dan air tersebut akan mendidih pada suhu dibawah 100°C pada tekanan operasi 1 atm. Proses kondensasi *mixing vapor* tersebut akan memisahkan minyak atsiri dan *aqueous* dalam bentuk dua layer, layer atas adalah minyak atsiri dan layer bawah adalah *aqueous*.

Pada penelitian ini, parameter pengamatan proses ekstraksi meliputi waktu ekstraksi, daya *microwave*, dan rasio bahan baku terhadap pelarut ataupun *distiller* serta ukuran bahan. Parameter-parameter tersebut merupakan faktor yang bisa dikontrol selama penelitian. Selain itu berdasarkan penelitian sebelumnya mengenai ekstraksi minyak atsiri dengan menggunakan metode yang sama dari bahan berbeda, parameter-parameter tersebut memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* minyak atsiri (Kusuma, Altway dan Mahfud, 2019a). Sementara parameter lain yang juga mempengaruhi *yield* ekstraksi seperti letak geografis, usia tanam dan kadar air bahan merupakan parameter yang sulit dikontrol karena bahan berasal dari luar kota penelitian sehingga dalam penelitian ini parameter-parameter tersebut diasumsi memiliki pengaruh yang tidak signifikan. Disamping itu, bahan dalam kondisi segar cenderung cepat berjamur, oleh karena itu kondisi bahan dari pengumpul sudah dalam kondisi kering.

4.2 Pengaruh Parameter Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Pada pembahasan pengaruh parameter proses ekstraksi pada minyak andaliman dan lada hitam ini akan ditinjau berdasarkan *one factor at a time* (OFAT), artinya adalah bahwa pengaruh masing-masing parameter terhadap *response* diamati pada satu waktu dimana kondisi semua variabel lain konstan (Durakovic, 2017).

4.2.1 Pengaruh Waktu Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* terhadap *Yield* Minyak Andaliman dan Lada

Pada penelitian ini waktu ekstraksi terlama berlangsung hingga 4 jam dengan tujuan untuk mengamati fenomena ekstraksi yang ada yaitu tahapan fase dan kinetika ekstraksi yang terjadi. Waktu ekstraksi dihitung dari dihasilkannya tetes pertama kondensat pada *Clevenger*. Berdasarkan pengamatan yang dilakukan oleh (Benmoussa dkk., 2016) pada ekstraksi minyak atsiri menggunakan *microwave* dengan pelarut air, suhu akan terus naik dan mencapai 100°C pada saat tetes pertama kondensat tersebut dihasilkan untuk kondisi operasi tekanan 1 atmosfer.

Pada proses ekstraksi akumulasi *yield* akan meningkat seiring dengan bertambahnya waktu ekstraksi. Namun demikian peningkatan *yield* yang terjadi akan semakin tidak signifikan seiring dengan pertambahan waktu ekstraksi. Hal ini terjadi akibat adanya penurunan laju ekstraksi pada fenomena difusi komponen. Secara umum daerah fungsi antara waktu ekstraksi terhadap *yield* dapat dibagi menjadi tiga tahap yaitu fase induksi, fase transisi dan fase difusi. Fase induksi merupakan tahap awal ekstraksi dimana matriks bahan menjadi larut dan komponen dari lapisan terluar terekstrak. Tahap ini menjadi pembuka jalan bagi fase transisi yaitu fase dimana transfer massa terjadi secara konveksi dan difusi dengan *resistance* pada permukaan *solid-liquid* tersebut. Pada fase terakhir yaitu fase difusi, laju ekstraksi berlangsung dengan sangat lambat. Fase ini dikenal sebagai pembatas proses ekstraksi dimana perubahan *yield* yang terjadi sangat kecil (Golmakani dan Moayyedi, 2015; Abdurahman dan Olalere, 2016). Pengamatan tahapan ekstraksi tersebut dapat menghasilkan keberadaan fase yang berbeda-beda

pada setiap proses ekstraksi oleh karena itu pada penelitian ini pengamatan dilakukan pada metode MHD dan SFME untuk ekstraksi minyak andaliman dan lada.

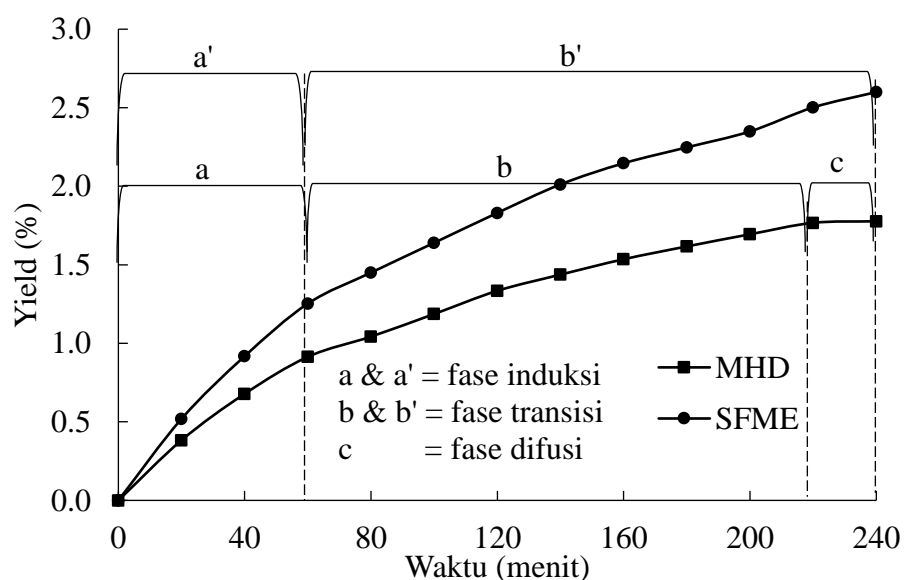
4.2.1.1 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap *Yield* Minyak Andaliman

Hubungan antara waktu dengan *yield* minyak andaliman pada metode ekstraksi MHD dan SFME untuk kondisi daya *microwave* 300 W, massa bahan 60 gram dari bahan biji utuh ditampilkan dalam **Gambar 4.1**. Grafik pada gambar tersebut menunjukkan adanya kenaikan *yield* dengan pertambahan waktu ekstraksi.

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.1 terlihat bahwa proses ekstraksi dengan metode MHD pada rasio antara bahan baku dengan volume pelarut sebesar 0,3 gr/ml membentuk tiga fase ekstraksi yaitu fase induksi (a), fase transisi (b) dan fase difusi (c). Pada fase induksi proses ekstraksi berlangsung lebih cepat dan menghasilkan *yield* sebesar 51,44% dari total *yield* selama 4 jam. Sementara itu, pada fase transisi yaitu dari menit ke-60 sampai menit ke-220 terdapat kenaikan *yield* yang cenderung konstan dengan laju rata-rata 0,005%. Ketika waktu ekstraksi diperpanjang, proses memasuki tahap fase difusi. Pada tahap ini kenaikan *yield* menjadi semakin tidak signifikan dibandingkan kenaikan *yield* pada fase sebelumnya. Adapun kenaikan *yield* yang terjadi adalah sebesar 0,010%. Oleh karena itu memperpanjang waktu ekstraksi lebih lanjut tidak dianjurkan, karena selain dapat merusak komponen dalam minyak atsiri tersebut (Karami dkk., 2015) juga proses ekstraksi menjadi tidak hemat energi.

Sementara itu, untuk metode SFME hanya terdapat dua fase yang terbentuk yaitu fase induksi (a') dan fase transisi (b'). Pada fase induksi *yield* yang dihasilkan mencapai 48,20% dari total *yield* ekstraksi selama 4 jam. Pada perpanjangan waktu berikutnya yaitu melebihi 60 menit, grafik menunjukkan kenaikan *yield* yang cenderung konstan. Kondisi tersebut menunjukkan tercapainya fase transisi. Akan tetapi dengan perpanjangan waktu ekstraksi hingga 4 jam pada ekstraksi minyak andaliman dengan metode SFME kondisi daya *microwave* 300 W dan rasio *feed/distiller* 0,06 gr/ml ternyata belum mencapai fase pembatas ekstraksi. Hal ini menunjukkan adanya konsistensi perpindahan massa yang masih terus berlangsung

Selain itu, pada Gambar 4.1 juga terlihat bahwa ekstraksi biji andaliman utuh dengan metode SFME memiliki laju ekstraksi yang lebih cepat dan kapasitas ekstraksi yang lebih besar dibandingkan pada metode MHD. Hal ini dapat dipengaruhi oleh transfer panas dan massa yang terjadi pada masing-masing metode tersebut. Pada metode ekstraksi SFME dan MHD, (Golmakani dan Moayyedi, 2015) menggambarkan bahwa transfer panas berlangsung dua arah yaitu dari dalam matriks sel bahan menuju ke lingkungan dan sebaliknya dari lingkungan menuju ke dalam sel bahan. Akan tetapi intensitas transfer panas tersebut berbeda pada kedua metode tersebut. Pada metode MHD perpindahan panas dominan berasal dari lingkungan, dalam hal ini *solvent*, menuju ke dalam sel. Pernyataan tersebut didukung oleh (Taqi dkk., 2020) yang membuktikan bahwa *solvent* menyerap lebih banyak energi secara volumetrik dibandingkan biomas. Sebaliknya pada SFME perpindahan panas dominan dari dalam sel menuju ke lingkungan. Kondisi transfer panas yang sedemikian rupa mendukung fenomena perpindahan massa dari dalam sel menuju ke lingkungan yang lebih besar pada metode SFME dibandingkan dengan pada metode MHD.

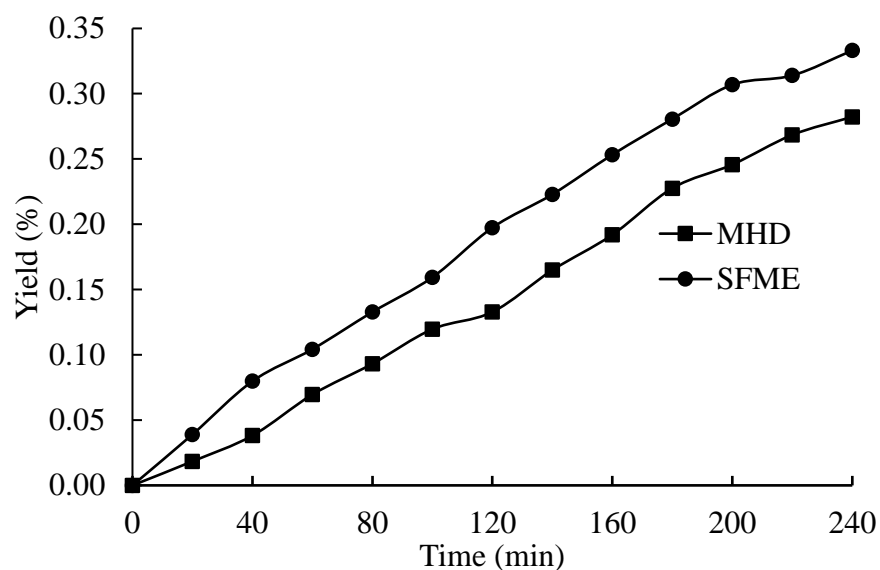


Gambar 4.1 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap *Yield* Minyak Andaliman dengan Metode MHD dan SFME (Daya 300 W; Massa Bahan 60 gram; Utuh)

4.2.1.2 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap *Yield* Minyak Lada

Grafik antara lama waktu ekstraksi terhadap *yield* minyak lada pada metode MHD dan SFME juga menunjukkan gradien yang positif. Sebagaimana dapat dilihat pada **Gambar 4.2**, ekstraksi minyak lada menggunakan metode MHD pada kondisi daya *microwave* 300 W, ukuran bahan utuh dan berat 120 gram, menghasilkan grafik yang cenderung naik hingga waktu ekstraksi 4 jam. Berdasarkan pengumpulan data yang dilakukan setiap 20 menit menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan laju ekstraksi yang cukup signifikan, dengan kata lain kenaikan *yield* dari awal hingga akhir ekstraksi cukup konsisten. Dimana pada 20 menit pertama *yield* yang dihasilkan adalah sebesar 6,5% dari total *yield* selama 4 jam. Kemudian peningkatan *yield* terus terjadi dengan laju ekstraksi yang tidak berbeda jauh dari laju ekstraksi pada 20 menit pertama hingga diperoleh total *yield* sebesar 0,2823% (gr/gr). Hal yang sama juga diamati pada ekstraksi metode SFME dengan kondisi ekstraksi daya *microwave* 300 W dari bahan utuh dengan berat 80 gram, yaitu adanya peningkatan *yield* yang proporsional terhadap perpanjangan waktu ekstraksi dengan laju ekstraksi yang cukup konstan.

Kecenderungan grafik yang masih meningkat pada ekstraksi minyak lada dengan metode MHD dan SFME tersebut menunjukkan bahwa proses ekstraksi masih memiliki kapasitas ekstraksi yang lebih besar apabila waktu ekstraksi diperpanjang. Namun karena waktu ekstraksi yang terlalu lama dapat merusak bahan dan menurunkan kualitas minyak yang dihasilkan, maka waktu ekstraksi tidak dianjurkan untuk dilakukan lebih lama. Dalam hal ini proses ekstraksi minyak lada dapat dikatakan berjalan lambat dimana fenomena difusi berperan sebagai pengontrol laju ekstraksi dengan *resistance* terdapat pada permukaan *solid liquid*. Fenomena tersebut dipengaruhi oleh struktur biji lada yang sangat keras dimana minyak atsiri terkandung dalam *idioblast cells* di jaringan *perisperm* pada lapisan *endocarp* (Ramanadhan, 2005) yang disebut oleh (Olalere dkk., 2017) sebagai *stone-like* sel. Dengan sifat biji yang demikian, tentu penggunaan biji utuh mengakibatkan proses ekstraksi berlangsung tidak efektif.



Gambar 4.2 Pengaruh Waktu Ekstraksi terhadap *Yield* Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD dan SFME (Daya 300 W; Utuh)

4.2.2 Pengaruh Daya Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* terhadap *Yield* Minyak Andaliman dan Lada

Efek daya pada proses ekstraksi dengan *microwave* berkaitan dengan kenaikan suhu proses ekstraksi, semakin tinggi daya *microwave* yang digunakan maka semakin cepat kenaikan suhu proses yang terjadi. Adapun variasi daya yang digunakan pada ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam ukuran utuh adalah 300 W, 450 W dan 600 W. Fenomena kenaikan suhu proses dalam penelitian ini diamati berdasarkan waktu yang diperlukan untuk pembentukan tetes pertama kondensat pada *Clevenger* yaitu pada daya 300 W diperlukan waktu $\pm 2,22$ menit, pada daya 450W $\pm 1,6$ menit dan pada daya 600 W diperlukan $\pm 1,4$ menit. Data tersebut menunjukkan bahwa semakin besar daya semakin cepat pula tetes pertama dihasilkan. Peristiwa tersebut terjadi karena pada daya yang semakin tinggi pergerakan molekul akan lebih cepat akibat adanya peningkatan frekuensi faktor radiasi *microwave* (Mwaurah dkk., 2020).

4.2.2.1 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Andaliman

Pengaruh daya pada ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh dapat dilihat pada **Gambar 4.3** untuk metode MHD pada masing-masing rasio

feed/solvent. Grafik fungsi daya terhadap *yield* minyak andaliman tersebut menunjukkan pola dengan gradien positif. Kenaikan *yield* akibat adanya kenaikan daya *microwave* tersebut terjadi karena percepatan peningkatan suhu dan *internal pressure* yang diakibatkan membantu mempercepat penetrasi pelarut ke dalam bahan dan pembukaan matriks dinding sel bahan, dengan demikian kapasitas ekstraksi menjadi meningkat pada selang waktu yang sama dengan daya yang semakin besar dan tentunya selama bahan belum terbakar. Pernyataan tersebut didukung oleh (Chan, Yusoff dan Ngoh, 2014) yang menggolongkan proses ekstraksi dengan *microwave hydrodistillation*, dikenal sebagai *microwave-assisted extraction* dalam penelitian tersebut, menjadi tiga mekanisme, salah satunya adalah mekanisme pemecahan dinding sel yang dominan dipengaruhi oleh daya *microwave* dan waktu ekstraksi yang digunakan. Mekanisme ini dianggap sebagai mekanisme pengontrol ekstraksi karena menjadi penentu laju ekstraksi dan perolehan *yield* ekstraksi. Jadi dengan adanya peningkatan pembukaan dinding sel maka proses ekstraksi berlangsung lebih mudah.

Adapun peningkatan *yield* yang terjadi akibat peningkatan daya dari 300 W menjadi 450 W pada ekstraksi minyak atsiri dari andaliman utuh menggunakan metode MHD dengan rasio *feed/solvent* sebesar 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 gr/ml secara berurutan adalah 18,13%; 5,46%; 44,62% dan 22,6%. Sedangkan peningkatan daya dari 450 W menjadi 600 W menyebabkan peningkatan *yield* secara berurutan berdasarkan rasio yang telah disebutkan adalah 94,01%; 127,41%; 8,40% dan 56,43%. Dari data tersebut terlihat bahwa kecenderungan kenaikan *yield* pada perubahan daya dari 450 W menjadi 600 W pada rasio 0,2; 0,3 dan 0,5 lebih besar dibandingkan dengan perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W (dapat dilihat juga dari ketajaman gradien grafik yang terbentuk sebagaimana pada Gambar 4.4). Fenomena tersebut berbeda dengan kenaikan *yield* yang terjadi pada rasio 0,4 gr/ml dimana kenaikan *yield* akibat perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W lebih besar dibandingkan dengan perubahan daya dari 450 W menjadi 600 W. Perbedaan tersebut kemungkinan dipengaruhi oleh adanya interaksi antar maupun inter parameter itu sendiri terhadap *yield* ekstraksi. (Chan, Yusoff dan Ngoh, 2014) mengatakan bahwa besar daya pada pemanasan *microwave* tidak menunjukkan besar daya sesungguhnya yang dapat diserap oleh sistem. Artinya ada kemungkinan

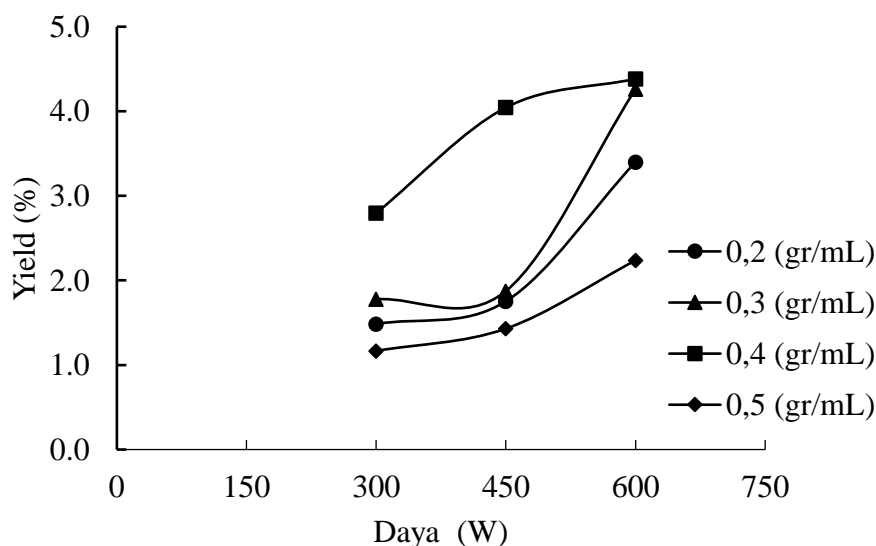
suatu kondisi ekstraksi memiliki kemampuan yang lebih baik dalam menyerap gelombang *microwave* tersebut disamping jenis pelarut yang digunakan pada penggunaan pelarut yang sama. Dalam hal ini ekstraksi dengan rasio 0,4 gr/ml dianggap memiliki kemampuan menyerap energi *microwave* yang lebih baik dibandingkan dengan rasio 0,2; 0,3 dan 0,5 gr/ml, sehingga bahkan dengan penggunaan daya awal 300 W, *yield* yang dihasilkan cukup tinggi. Maka pada peningkatan daya sebesar 50% telah mampu menghasilkan *yield* yang mendekati kapasitas ekstraksi maksimum, sehingga ketika daya dinaikkan 50% lagi (atau menjadi dua kali lebih besar) dari daya awal, perubahan *yield* menjadi tidak terlalu signifikan.

Namun demikian, secara keseluruhan pada ekstraksi minyak atsiri dari andaliman utuh dengan metode MHD, *yield* tertinggi untuk masing-masing rasio *feed/solvent* diperoleh pada daya 600 W dengan nilai 3,40%; 4,26%; 4,38% dan 2,24% (gr/gr) secara berurutan untuk rasio 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 gr/ml.

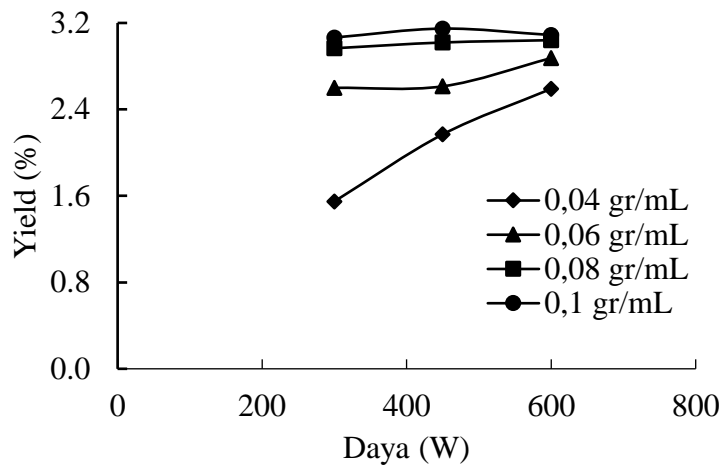
Kecenderungan peningkatan *yield* secara umum akibat adanya peningkatan daya, juga diamati pada ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh menggunakan metode SFME (**Gambar 4.4**). Kecenderungan tersebut diamati pada kondisi rasio *feed/distiller* 0,04; 0,06 dan 0,08 gr/ml. Dimana peningkatan daya 50% yaitu dari 300 W menjadi 450 W mengakibatkan peningkatan *yield* sebesar 40,07%; 0,54% dan 1,80% secara berurutan, dan peningkatan daya 33,33% atau dari 450 W menjadi 600 W menyebabkan terjadinya peningkatan *yield* sebesar 19,41%; 9,99% dan 0,71%. Sementara kecenderungan berbeda diamati pada kondisi rasio *feed/distiller* 0,1 gr/ml. Dimana peningkatan *yield* hanya terjadi pada perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W yaitu sebesar 2,69% sedangkan ketika daya dinaikkan lagi menjadi 600 W, justru menyebabkan terjadinya penurunan *yield* sebesar 0,06 % (gr/gr) atau 1,89 % dari *yield* pada daya 450 W. Penurunan *yield* tersebut kemungkinan terjadi akibat adanya degradasi komponen volatil. Sebagaimana pada penelitian yang dilakukan oleh (Benmoussa dkk., 2016) saat mengekstrak minyak atsiri dari biji *Foeniculum vulgare* Mill. dengan metode *enhanced solvent-free microwave extraction* dilaporkan bahwa daya tinggi dapat menyebabkan kehilangan senyawa volatil pada minyak atsiri. Penelitian yang dilakukan oleh (Xiao dkk., 2012) juga menunjukkan bahwa kenaikan daya dapat

menyebabkan penurunan *yield* pada ekstraksi β -carotene, dimana disebutkan bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa yang labil dan sensitif terhadap oksigen. Pada penelitian ini berdasarkan hasil analisa GC-MS diketahui bahwa komponen yang paling dominan pada minyak atsiri dari andaliman adalah *dl-limonene*. Dimana dari analisa sampel minyak andaliman yang diperoleh berdasarkan metode MHD menunjukkan bahwa terdapat 52,33% *dl-limonene* sedangkan pada sampel minyak andaliman dari metode SFME menunjukkan kadar *dl-limonene* sebesar 48,02%. Dengan demikian hasil analisa tersebut mendukung adanya degradasi komponen volatil pada ekstraksi minyak andaliman menggunakan metode SFME pada daya 600 W. Sebagai tambahan, fenomena tersebut juga didukung oleh sifat *dl-limonene* yang tergolong volatil dan mudah teroksidasi (Ravichandran dkk., 2018).

Dengan demikian, *yield* tertinggi pada rasio *feed/distiller* 0,04; 0,06 dan 0,08 gr/ml diperoleh pada daya 600 W yaitu sebesar 2,59%; 2,87% dan 3,04 % (gr/gr), sedangkan pada rasio 0,1 gr/ml diperoleh pada daya 450 W yaitu 3,15% (gr/gr).



Gambar 4.3 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Atsiri pada Ekstraksi Biji Andaliman Utuh dengan Metode MHD



Gambar 4.4 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Atsiri pada Ekstraksi Biji Andaliman Utuh dengan Metode SFME

4.2.2.2 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Lada

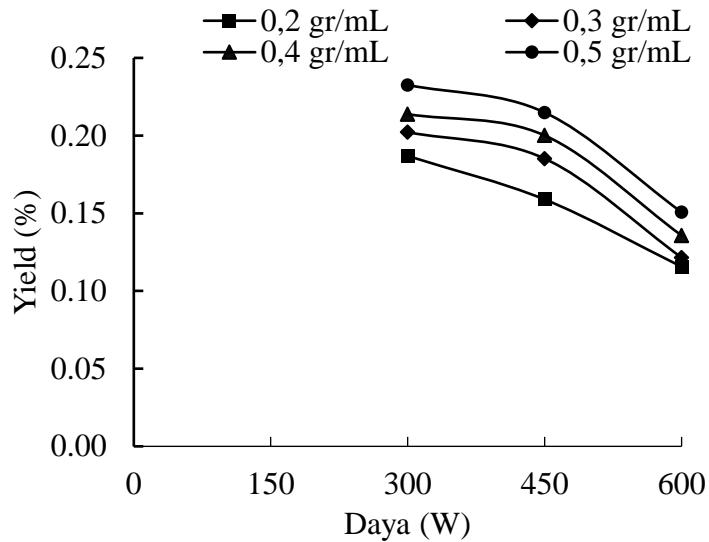
Berbeda halnya dengan ekstraksi minyak atsiri dari biji andaliman utuh, peningkatan daya pada ekstraksi minyak lada dari biji utuh ternyata menghasilkan gradien grafik yang negatif. Sebagaimana ditunjukkan pada **Gambar 4.5**, grafik hubungan antara daya dengan *yield* ekstraksi menggunakan metode MHD membentuk grafik yang turun pada masing-masing rasio *feed/solvent*. Berdasarkan data ekstraksi dengan metode MHD, perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W untuk rasio *feed/solvent* 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 gr/ml menyebabkan terjadinya penurunan *yield* ekstraksi sebesar 14,98%; 8,41%; 6,41% dan 7,61 % secara berurutan. Ketika daya dinaikkan lagi menjadi 600 W, kembali terjadi penurunan *yield* dengan nilai yang lebih besar pada masing-masing variabel rasio yang telah disebutkan yaitu sebesar 27,25%; 34,18%; 32,18% dan 29,87% dari *yield* ekstraksi pada daya 450 W. Sementara itu, penurunan *yield* ekstraksi akibat peningkatan daya *microwave* juga diamati pada ekstraksi minyak lada hitam dari biji utuh dengan menggunakan metode SFME sebagaimana terdapat pada grafik dalam **Gambar 4.6**. Peningkatan daya 50% dari daya awal 300 W menyebabkan penurunan *yield* pada masing-masing rasio *feed/distiller* 0,04; 0,06; 0,08 dan 0,1 gr/ml secara berurutan sebesar 29,96%; 21,56%; 27,77% dan 26,52%. Mengatur daya *microwave* menjadi lebih tinggi lagi yaitu 600 W menyebabkan perolehan *yield* yang semakin buruk

karena menyebabkan penurunan *yield* yang lebih tinggi yaitu sebesar 31,96%; 35,50%; 33,33% dan 31,23 % dari *yield* ekstraksi pada daya 450 W.

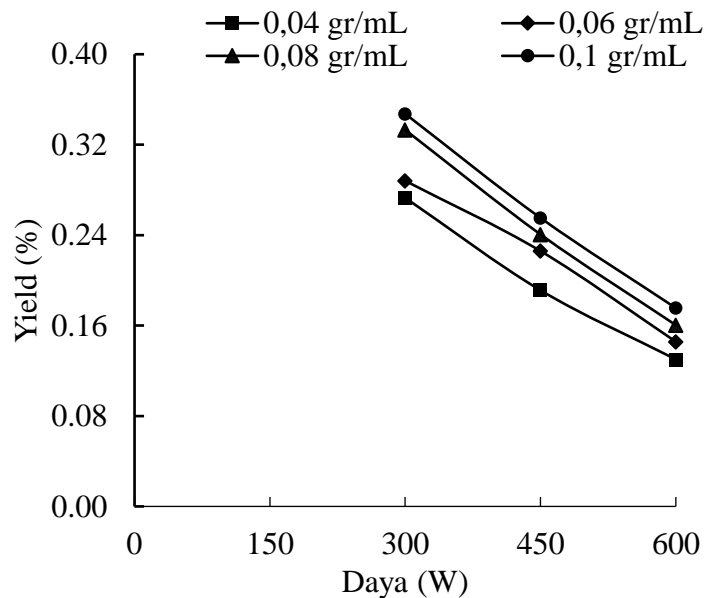
Fenomena penurunan *yield* akibat peningkatan daya pada ekstraksi minyak lada dari bahan utuh dengan metode MHD dan SFME tersebut kemungkinan terjadi akibat adanya *overheating* sehingga terdapat komponen minyak atsiri yang terdegradasi. (Rouatbi, Duquenoy dan Giampaoli, 2007) mengamati adanya penurunan komponen utama dan terdeteksinya komponen baru dalam *yield* minyak lada hitam akibat penggunaan suhu yang lebih tinggi dengan waktu ekstraksi yang lebih lama pada proses ekstraksi dengan metode *superheated steam*. Dimana dalam penelitian tersebut mereka juga menyebutkan bahwa penurunan kadar komponen utama terjadi lebih signifikan pada suhu yang lebih tinggi. Disisi lain (Lee dkk., 2016) menggambarkan bahwa pemanasan pada *microwave* yang bersifat selektif mampu menghasilkan suhu dan tekanan yang lebih tinggi di dalam sel dibandingkan dengan suhu lingkungan dalam hal ini pelarut. Sifat ini menjadi salah satu keuntungan dalam proses ekstraksi dengan *microwave* dibandingkan dengan proses ekstraksi konvensional karena hal ini menyebabkan proses ekstraksi berlangsung lebih cepat. Akan tetapi hal tersebut bisa juga menjadi kelemahan sebagaimana proses pemanasan dalam ekstraksi pada umumnya bila berlangsung dalam waktu yang lama. Artinya bila kedua kasus penelitian tersebut dihubungkan dengan pengamatan pada penelitian ini dapat dikatakan bahwa peningkatan panas akibat peningkatan daya *microwave* juga dapat menyebabkan perubahan struktur komponen minyak atsiri lada hitam terlebih bila terpapar dengan waktu yang lama, dimana dalam hal ini data total *yield* yang diperbandingkan adalah hasil ekstraksi setelah 4 jam. Selain itu, asumsi tersebut juga diperkuat oleh hasil analisa GC-MS sampel ekstraksi minyak lada dari bahan utuh yang mendeteksi adanya 11 dan 6 *peak* senyawa *unknown* pada ekstraksi dengan metode MHD pada daya 600 W dan SFME pada daya 450 W secara berurutan.

Dengan demikian *yield* tertinggi minyak lada ekstraksi menggunakan metode MHD dan SFME dari biji utuh dihasilkan pada penggunaan daya *microwave* 300 W. Adapun *yield* minyak lada hitam yang diperoleh pada ekstraksi dengan kondisi daya tersebut pada metode MHD adalah sebesar 0,1869%; 0,2022%; 0,2138% dan 0,2326% (gr/gr) untuk rasio *feed/solvent* 0,2; 0,3; 0,4 dan

0,5 gr/ml secara berurutan, sedangkan *yield* pada metode SFME adalah sebesar 0,2730%; 0,2880%; 0,3331% dan 0,3473% (gr/gr) pada rasio *feed/solvent* 0,04; 0,06; 0,08 dan 0,1 gr/ml secara berurutan.



Gambar 4.5 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Atsiri pada Ekstraksi Lada Utuh dengan Metode MHD



Gambar 4.6 Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Atsiri pada Ekstraksi Lada Utuh dengan Metode SFME

Bila dibandingkan antara proses ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam, peningkatan daya secara garis besar memberikan pengaruh yang berbeda dimana pada ekstraksi andaliman peningkatan daya menyebabkan peningkatan *yield*, sedangkan pada ekstraksi lada hitam peningkatan daya justru menyebabkan penurunan *yield* ekstraksi. Perbedaan tersebut disebabkan oleh adanya perbedaan letak minyak atsiri dalam lapisan biji kedua bahan tersebut. Dimana pada biji andaliman sendiri memang belum ada penelitian yang melaporkan mengenai letak komponen minyak atsiri secara dominan terdapat pada struktur yang mana, akan tetapi berdasarkan percobaan yang pernah dilakukan oleh peneliti sendiri yaitu dengan mengekstrak bagian biji kulit terluar secara terpisah, dapat dihasilkan minyak atsiri. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa struktur biji andaliman kulit terluar juga mengandung minyak atsiri. Sementara itu, untuk biji lada hitam sendiri, menurut (Ramanadhan, 2005) sebagaimana telah disebutkan bahwa minyak atsiri terdapat dalam struktur kulit dalam (*endocarp*). Dengan demikian, pada ekstraksi biji lada hitam utuh dengan *resistance* struktur biji tersebut, proses difusi komponen lebih lambat dibandingkan pada biji andaliman, sehingga terdapat kemungkinan peningkatan daya menyebabkan bahan terlebih dahulu rusak sebelum komponen minyak atsiri terekstrak sepenuhnya.

4.2.3 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume Pelarut terhadap *Yield* Minyak Andaliman dan Lada

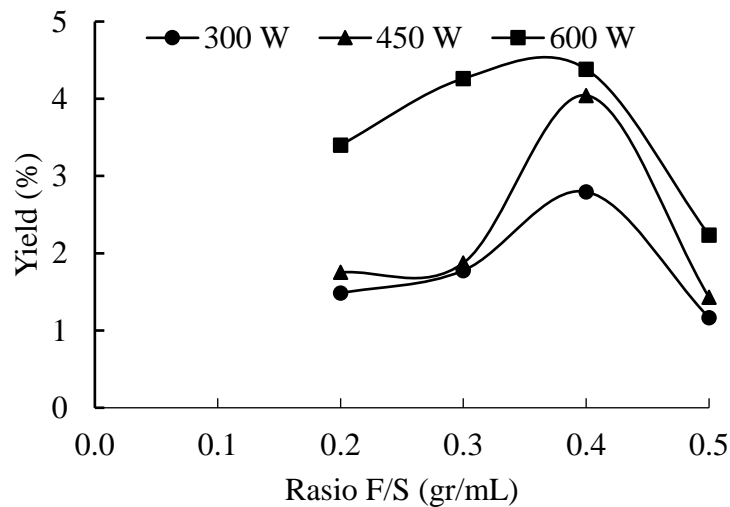
Parameter rasio massa bahan baku terhadap volume pelarut berkaitan dengan kepadatan bahan dalam labu ekstraksi. Semakin besar rasio *feed/solvent* maka semakin tinggi tingkat kepadatan bahan dalam labu karena adanya peningkatan massa bahan baku pada kondisi volume pelarut yang tetap. Pada penelitian ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam ini digunakan rasio *feed/solvent* sebesar 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5 gr/ml yang merujuk pada penggunaan massa bahan sebesar 40, 60, 80 dan 100 gr secara berurutan pada volume konstan sebesar 200 ml. Berdasarkan teori, semakin banyak massa bahan yang digunakan maka semakin banyak juga ketersediaan minyak atsiri yang dapat diekstrak sehingga *yield* yang dihasilkan juga akan semakin tinggi. Akan tetapi peningkatan massa secara berkelanjutan tidak selalu menghasilkan *yield* yang terus meningkat.

Karena selain dipengaruhi oleh ketersediaan komponen yang akan diekstraksi, perolehan *yield* juga dipengaruhi oleh fenomena transpor yang terjadi selama proses ekstraksi tersebut berlangsung seperti penetrasi pelarut ke dalam sel dan difusi serta disolusi komponen pada pelarut.

4.2.3.1 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume Pelarut terhadap Yield Minyak Andaliman

Pada ekstraksi minyak atsiri dari andaliman utuh dengan metode MHD diperoleh hubungan antara rasio *feed/solvent* terhadap *yield* seperti pada **Gambar 4.7**. Grafik tersebut menunjukkan bahwa *yield* minyak andaliman akan meningkat apabila rasio *feed/solvent* diperbesar dari 0,2 gr/ml hingga 0,4 gr/ml, tetapi *yield* akan menurun bila rasio dinaikkan menjadi 0,5 gr/ml. Fenomena tersebut berlaku pada semua kondisi daya *microwave*. Perolehan *yield* yang lebih sedikit pada rasio *feed/solvent* yang rendah selain disebabkan oleh ketersediaan komponen target ekstraksi yang lebih sedikit, dapat juga disebabkan karena terjadinya fenomena *bumping* yang disertai dengan *entrainment* selama proses berlangsung. Pada kasus ekstraksi dari biji andaliman utuh dengan metode MHD ini, peristiwa tersebut terjadi karena pecahnya dispersi *vapor bubbles* yang dihasilkan dalam *bulk solvent* pada pemanasan dengan *microwave* sehingga mendorong cairan dan biji andaliman keluar dari labu ekstraksi menuju *Clavenger*. *Vapor bubbles* sendiri terbentuk akibat adanya proses evaporasi dengan suplai panas dari *superheat liquid*. Pemanasan *solvent* dengan *microwave* pada kondisi *boiling* telah tercapai dapat menghasilkan kondisi *superheat*. (Baghurst dan Mingos, 1992) melaporkan bahwa kondisi tersebut bisa mencapai 4°C. Perlu diketahui bahwa pada sistem pemanasan dengan *microwave*, fenomena *irradiation* tidak berlangsung secara terus menerus melainkan magnetron akan hidup dan mati secara otomatis dalam selang waktu tertentu. Selain itu distribusi panas yang dihasilkan juga tidak merata karena distribusi gelombang yang acak (Lee, Law dan Lee, 2020), akibatnya akan dihasilkan *hot spots* pada *bulk solvent*. Sehingga ketika *magnetron* hidup dan kondisi *solvent* telah mencapai *boiling* maka *superheat* yang dihasilkan akan meningkat demikian halnya dengan *hot spots* pada *bulk solvent* yang menjadi *active sites* dalam pembentukan *vapor bubbles*. Ukuran *vapor bubbles* akan bertumbuh, dan ketika magnetron mati akan terjadi penurunan suhu yang tiba-tiba sehingga

superheat akan dilepas melalui pecahnya *vapor bubbles*. Fenomena tersebut lebih dominan terjadi pada rasio *feed/solvent* yang lebih rendah, kemungkinan karena pada kondisi rasio tersebut lebih banyak tersedia *active sites* dalam *bulk solvent* sehingga lebih banyak pula *vapor bubbles* yang terbentuk sementara pada rasio yang lebih tinggi massa bahan yang lebih banyak dapat mengurangi pelepasan *superheat* dalam bentuk *vapor bubbles* karena panas lebih dominan berpindah terhadap bahan tersebut. Sementara itu, penurunan *yield* ketika rasio dinaikkan dari 0,4 gr/ml menjadi 0,5 gr/ml terjadi karena jumlah massa yang sudah terlalu banyak, sehingga proses transpor fenomena tidak terfasilitasi dengan baik seperti terhalangnya penetrasi gelombang *microwave* ke dalam bahan. (Lee, Law dan Lee, 2020) menyebutkan bahwa penetrasi gelombang *microwave* dalam air hanya mencapai ± 14 mm, sekalipun memang kedalaman penetrasi tersebut dapat bertambah dengan pertambahan suhu tetapi dengan ukuran diameter labu distilasi ± 131 mm disertai dengan kondisi bahan yang terlalu padat dan terpusat akan mengurangi kedalaman penetrasi gelombang *microwave* sehingga terdapat bahan yang hanya mengandalkan perpindahan panas dari pelarut. Selain itu, kondisi padat tersebut juga dapat menghalangi perpindahan massa komponen ekstrak untuk mencapai permukaan pelarut. Dengan demikian untuk ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh *yield* paling tinggi diperoleh pada rasio *feed/solvent* 0,4 gr/ml dengan nilai 2,7961%; 4,0439%; dan 4,3834% (gr/gr) untuk daya 300 W, 450 W dan 600 W secara berurutan.

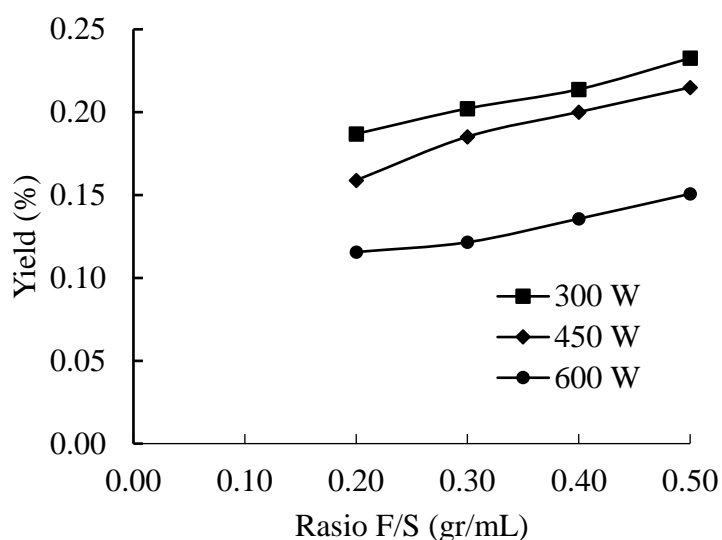


Gambar 4.7 Pengaruh Rasio antara *Feed/Solvent* terhadap *Yield* Minyak Andaliman pada Ekstraksi dengan Metode MHD dari Bahan Utuh

4.2.3.2 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume *Solvent* terhadap *Yield* Minyak Lada

Pengamatan pengaruh rasio antara massa bahan baku dengan volume *solvent* pada *yield* ekstraksi minyak lada dari bahan utuh dapat dilihat pada **Gambar 4.8**. Grafik pada gambar tersebut menunjukkan bahwa peningkatan *yield* masih terjadi seiring dengan peningkatan rasio *feed/solvent* dari 0,2 gr/ml hingga 0,5 gr/ml pada semua kondisi daya *microwave*. Adapun persentase peningkatan *yield* yang terjadi pada perubahan rasio dari 0,2 gr/ml menjadi 0,3 gr/ml adalah sebesar 8,19 %; 16,55% dan 5,10% untuk masing-masing daya 300, 450 dan 600 W secara berurutan. Kemudian ketika rasio diperbesar lagi menjadi 0,4 gr/ml, terjadi peningkatan *yield* sebesar 5,74%; 8,05% dan 11,69% dari *yield* pada rasio 0,3 gr/ml pada masing-masing daya secara berurutan. Sementara perubahan rasio menjadi 0,5 gr/ml menghasilkan persentase kenaikan *yield* sebesar 8,79%; 7,40% dan 11,05% dari *yield* pada rasio 0,4 gr/ml. Berdasarkan persentasi kenaikan *yield* tersebut menunjukkan bahwa perubahan rasio *feed/solvent* pada ekstraksi minyak atsiri dari lada hitam utuh sebenarnya tidak memberikan peningkatan yang cukup signifikan. Bahkan bila dihitung berdasarkan perolehan *yield* pada rasio awal 0,2 gr/ml pun peningkatan rasio hingga 150% tidak mampu memberikan peningkatan

yield sebesar 50%. Akan tetapi bila dibandingkan dengan penelitian sebelumnya yaitu ekstraksi minyak lada hitam dari bahan serbuk dengan metode *supercritical fluid extraction* (SFE) yang dilakukan oleh (Perakis, Louli dan Magoulas, 2005), penggunaan metode MHD pada ekstraksi lada biji utuh ini jauh lebih efektif karena menghasilkan *yield* yang lebih tinggi dengan cara yang tergolong lebih simpel. Dimana pada ekstraksi yang mereka lakukan *yield* paling tinggi yaitu 0,134% (gr/gr), diperoleh pada ekstraksi 100 gram bubuk lada hitam pada kondisi daya 150 bar, suhu 40°C dengan *flowrate* CO₂ sebesar 2 kg/h, sementara pada penelitian saat ini *yield* dari 100 gr biji utuh diperoleh sebesar 0,2326%; 0,2149% dan 0,1507% (gr/gr) pada kondisi daya *microwave* 300 W; 450 W dan 600 W secara berurutan.



Gambar 4.8 Pengaruh Rasio antara Feed/Solvent terhadap Yield Minyak Lada pada Ekstraksi dengan Metode MHD dari Bahan Utuh

4.2.4 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume *Distiller* terhadap *Yield* Minyak Andaliman dan Lada

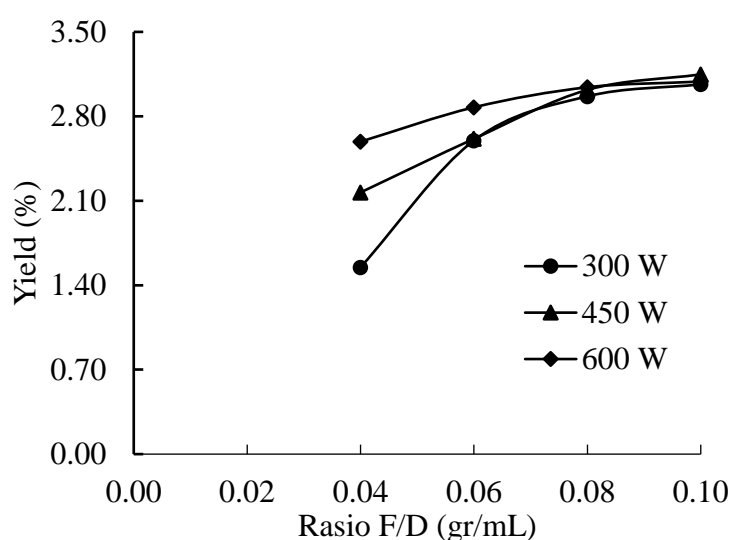
Sebagaimana halnya pengaruh rasio massa bahan baku dengan volume pelarut terhadap *yield* pada metode ekstraksi dengan MHD, parameter rasio massa bahan baku dengan volume *distiller* terhadap *yield* ekstraksi juga berkaitan dengan kondisi ruang dalam labu *distiller*. Bedanya didasarkan pada sistem fenomena yang berlangsung pada kedua metode tersebut. Pada metode MHD sebagaimana telah

dilaporkan oleh beberapa peneliti sebelumnya bahwa fenomena transpor panas dominan berasal dari lingkungan, dalam hal ini pelarut, diikuti dengan pemanasan selektif bahan secara langsung (Chemat dan Cravotto, 2013a; Taqi dkk., 2020). Sehingga parameter rasio mempengaruhi transpor panas selektif tersebut dengan fenomena sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya yang memperhitungkan keberadaan pelarut. Sedangkan pada metode SFME, sumber pemanasan utama berasal dari dalam bahan itu sendiri yaitu adanya pemanasan *microwave* yang bersifat selektif, kemudian diikuti transpor panas dari lingkungan ke dalam matriks (Navarrete, Mato dan Cocero, 2012; Chemat dan Cravotto, 2013a). Dengan demikian kondisi rasio massa bahan terhadap volume *distiller* pada metode SFME secara langsung mempengaruhi pemanasan selektif yang terjadi dengan tanpa keberadaan pelarut dan tentunya juga mempengaruhi transpor massa komponen ekstraksi tersebut. Penggunaan variasi rasio *feed/distiller* 0,04; 0,06; 0,08 dan 0,1 gr/ml pada ekstraksi minyak atsiri dari andaliman dan lada hitam dengan metode SFME ini mengacu pada massa bahan yang digunakan yaitu 40, 60, 80 dan 100 gr secara berurutan pada penggunaan *distiller* berukuran 1000 ml.

4.2.4.1 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume *Distiller* terhadap *Yield* Minyak Andaliman

Hasil penelitian menunjukkan bahwa hubungan antara rasio *feed/distiller* terhadap *yield* minyak andaliman pada ekstraksi dari bahan utuh sebagaimana terdapat pada **Gambar 4.9** untuk masing-masing daya menghasilkan grafik dengan gradien positif. Berdasarkan grafik tersebut terlihat bahwa kenaikan paling dominan terjadi pada perubahan rasio *feed/distiller* 0,06 gr/ml dengan persentase peningkatan sebesar 67,85%; 20,48% dan 10,98% dari *yield* pada rasio 0,04 gr/ml untuk daya 300 W; 450 W dan 600 W secara berurutan. Sedangkan ketika rasio diubah menjadi 0,08 gr/ml, persentase peningkatan yang terjadi adalah sebesar 14,09%; 15,52% dan 5,77% dari *yield* pada rasio 0,06 gr/ml. Adapun perubahan rasio menjadi 0,1 gr/ml menunjukkan grafik yang sudah hampir datar dengan persentase peningkatan *yield* yang terjadi adalah sebesar 3,35%; 4,25%; dan 1,57% dari *yield* pada rasio *feed/distiller* 0,08 gr/ml pada masing-masing daya yang telah disebutkan. Berdasarkan data persentase peningkatan *yield* pada masing-masing daya tersebut menunjukkan bahwa *yield* minyak andaliman memang mengalami

peningkatan setiap penambahan massa bahan 20 gr tetapi persentase peningkatan tersebut semakin berkurang pada setiap penambahan. Fenomena tersebut memperlihatkan bahwa penambahan massa bahan baku dapat meningkatkan *yield* tetapi dalam waktu bersamaan terdapat kemungkinan juga mengurangi laju difusi komponen. Selain itu fenomena tersebut dapat juga disebabkan adanya pemanasan yang tidak merata, dimana (Navarrete, Mato dan Cocero, 2012) memodelkan profil suhu pada *solvent-free microwave extraction* yang memperlihatkan ketidakmerataan suhu sehingga terdapat bahan dalam *bed* pada labu yang mengalami panas lebih cepat dibanding yang lain atau bahkan kemungkinan buruknya tidak mengalami pemanasan sama sekali.

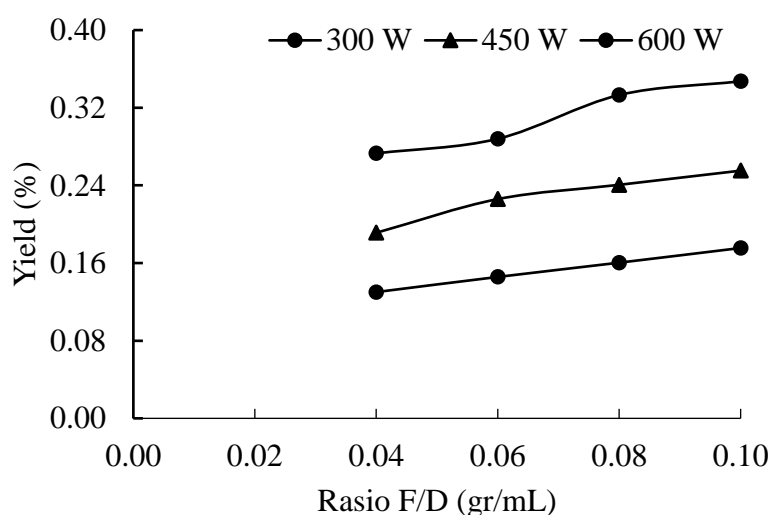


Gambar 4.9 Pengaruh Rasio *Feed/Distiller* terhadap *Yield* Minyak Andaliman pada Ekstraksi dengan Metode SFME dari Bahan Utuh

4.2.4.2 Pengaruh Rasio antara Massa Bahan Baku dengan Volume *Distiller* terhadap *Yield* Minyak Lada

Rasio antara massa bahan baku dengan volume *distiller* pada ekstraksi minyak lada hitam dari bahan utuh dengan metode SFME memperlihatkan pengaruh yang positif terhadap *yield* yang dihasilkan. Akan tetapi bila dilihat dari hubungan grafik yang terbentuk, sebagaimana terdapat pada **Gambar 4.10**, menunjukkan bahwa gradien yang dihasilkan tidak terlalu curam bahkan hampir

datar. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan rasio *feed/solvent* sebenarnya tidak memberikan peningkatan *yield* yang cukup signifikan pada ekstraksi lada hitam utuh. Fenomena tersebut tidak jauh berbeda dengan fenomena pada ekstraksi lada hitam utuh dengan metode MHD yang telah disebutkan sebelumnya yaitu bahkan ketika persentase peningkatan *yield* dihitung berdasarkan besar *yield* pada rasio awal 0,04 gr/ml, peningkatan rasio tidak dapat memberikan peningkatan *yield* hingga 50%. Fenomena tersebut kemungkinan dipengaruhi oleh tekstur biji lada yang sangat keras dengan posisi minyak atsiri yang terdapat pada lapisan paling dalam, sehingga laju difusi komponen pada biji utuh sangat lambat. Terlebih penambahan massa bahan dalam labu ekstraksi juga dapat mengurangi laju difusi komponen antar bahan.



Gambar 4.10 Pengaruh Rasio *Feed/Distiller* terhadap *Yield* Minyak Lada pada Ekstraksi dengan Metode SFME dari Bahan Utuh

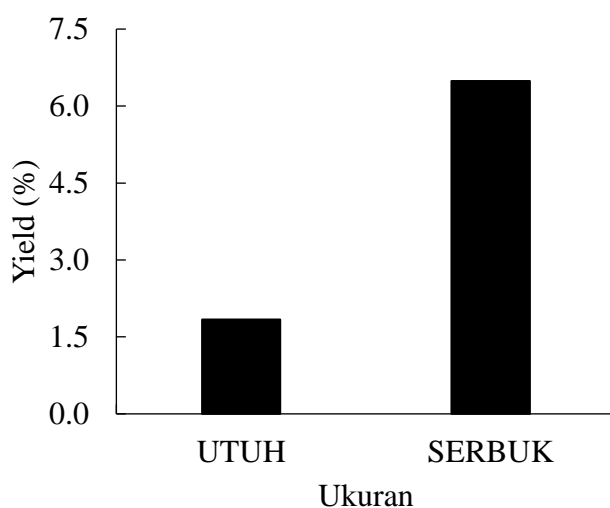
4.2.5 Pengaruh Ukuran Biji Andaliman dan Lada Hitam terhadap *Yield* Ekstraksi

Pengamatan pengaruh parameter ukuran bahan terhadap *yield* minyak andaliman dan lada hitam dilakukan pada dua variasi ukuran yaitu serbuk dan utuh. Dalam hal ini *crushing machine* digunakan untuk memperoleh biji dengan ukuran serbuk. Pengamatan pengaruh ukuran bahan terhadap *yield* didasarkan pada teori

yang mengatakan bahwa pengurangan ukuran bahan dapat menyebabkan kerusakan pada dinding sel dan mengurangi panjang tahap difusi yang harus dilalui sehingga memfasilitasi pelepasan minyak dari sel-sel bahan baku (Mwaurah dkk., 2020).

4.2.5.1 Pengaruh Ukuran Biji Andaliman terhadap *Yield* Ekstraksi

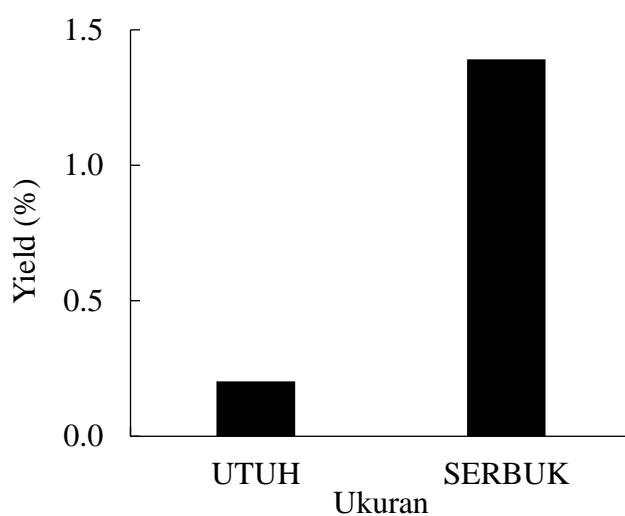
Ekstraksi minyak andaliman dengan penggunaan ukuran bahan yang berbeda menghasilkan perbedaan *yield* yang sangat signifikan. Sebagaimana pada **Gambar 4.11**, perolehan *yield* ekstraksi dengan menggunakan bahan serbuk lebih tinggi dari pada ekstraksi dengan bahan utuh pada kondisi ekstraksi yang sama yaitu metode MHD dengan daya *microwave* 450 W, rasio *feed/solvent* 0,3 gr/ml selama 3 jam. Perolehan *yield* ekstraksi dari bahan ukuran serbuk tersebut mencapai 3,53 kali *yield* ekstraksi dari bahan ukuran utuh dengan nilai sebesar 6,4886% (gr/gr) dan 1,8378% (gr/gr) untuk ukuran serbuk dan utuh secara berurutan. Fenomena peningkatan *yield* dengan pengurangan ukuran bahan juga diamati oleh (Wang, Yang dan Mi, 2015) pada ekstraksi minyak atsiri dari *Zanthoxylum bungeanum*. Fenomena tersebut terjadi karena pengurangan ukuran bahan akan mengurangi *resistance* transfer massa sehingga dapat meningkatkan laju ekstraksi.



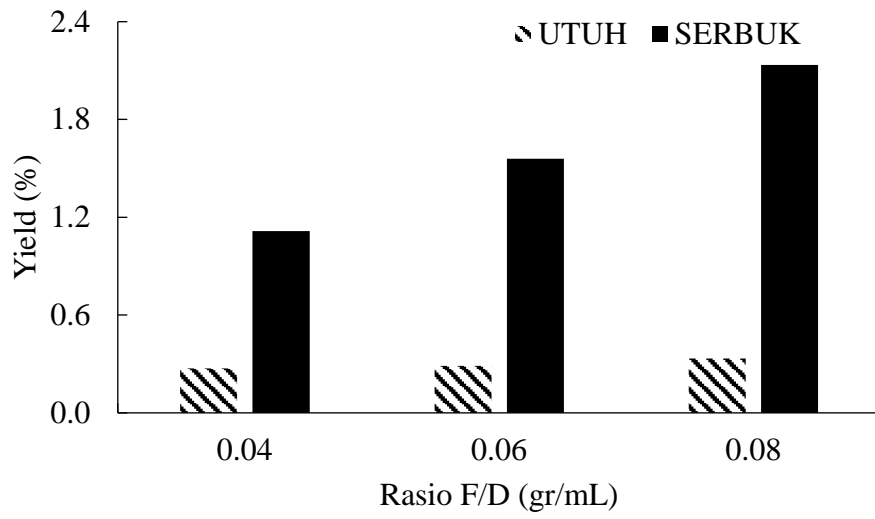
Gambar 4.11 Pengaruh Ukuran Bahan pada Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 450 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,3 gr/ml; Waktu Ekstraksi 3 jam

4.2.5.2 Pengaruh Ukuran Biji Lada Hitam terhadap Yield Ekstraksi

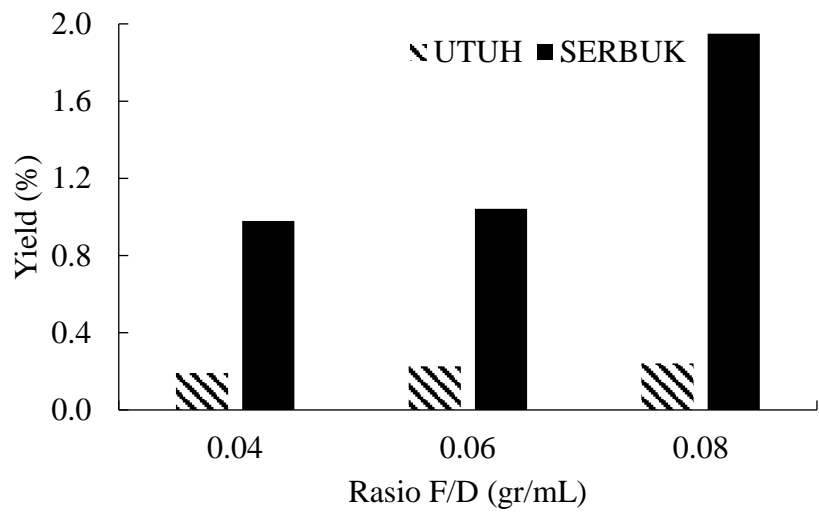
Fenomena peningkatan *yield* dengan pengurangan ukuran bahan juga terjadi pada ekstraksi minyak lada hitam. Sebagaimana pada **Gambar 4.12**, ekstraksi minyak lada hitam dari bahan serbuk dengan metode MHD menghasilkan *yield* yang mencapai 6,88 kali *yield* ekstraksi dari bahan ukuran utuh. Demikian halnya pada ekstraksi minyak lada hitam dari bahan ukuran serbuk dengan metode SFME juga menghasilkan *yield* yang lebih tinggi daripada ekstraksi dari bahan berukuran utuh. Hal tersebut dapat dilihat pada **Gambar 4.13, 4.14 dan 4.15** untuk daya 300 W, 450 W dan 600 W secara berurutan pada variasi rasio *feed/distiller*, dimana *yield* ekstraksi dari biji lada hitam ukuran serbuk dapat mencapai empat sampai dengan delapan kali *yield* ekstraksi dari biji berukuran utuh. Dengan demikian fenomena tersebut menunjukkan bahwa pengurangan ukuran bahan efektif untuk meningkatkan *yield* ekstraksi pada semua kondisi daya *microwave* dan rasio *feed/distiller*.



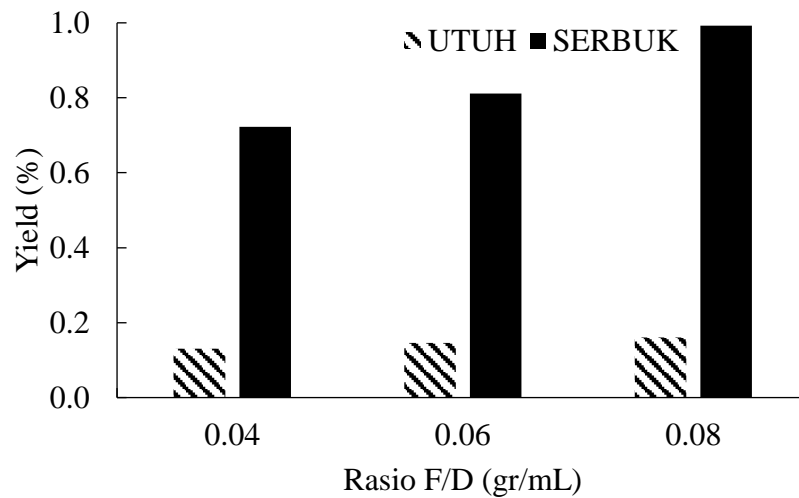
Gambar 4.12 Pengaruh Ukuran Bahan pada Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,3 gr/ml; Waktu Ekstraksi 4 jam



Gambar 4.13 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio *Feed/Distiller* untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya **300 W**



Gambar 4.14 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio *Feed/Distiller* untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya **450 W**



Gambar 4.15 Pengaruh Ukuran Bahan pada Variasi Rasio *Feed/Distiller* untuk Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya **600 W**

4.3 Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi *Microwave Hydodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

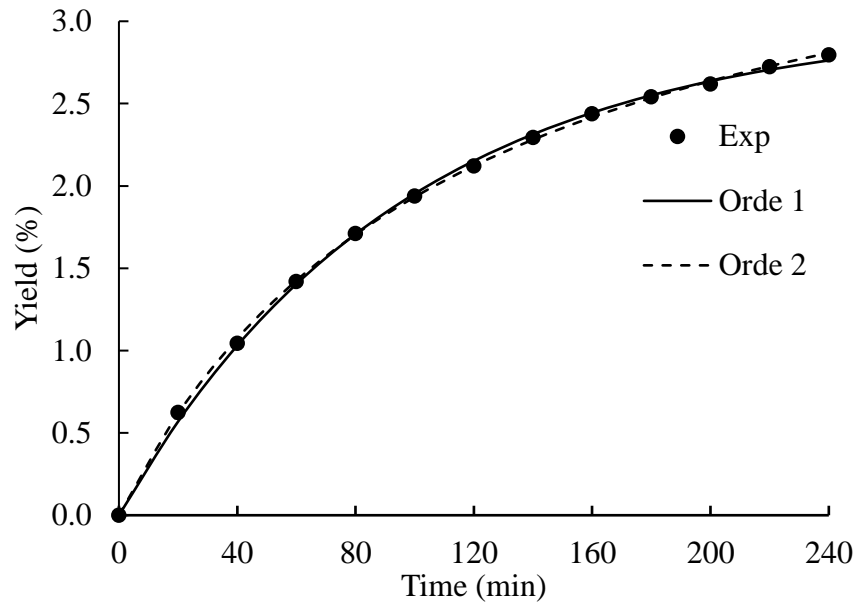
Sebagaimana telah disinggung pada sub-bab pengaruh waktu terhadap *yield* ekstraksi bahwa peningkatan *yield* ekstraksi seiring dengan pertambahan waktu ekstraksi dipengaruhi oleh laju ekstraksi, yang merupakan bagian dari kinetika proses ekstraksi. Pada penelitian ini, kinetika proses ekstraksi dimodelkan berdasarkan model orde-satu dan orde-dua yang mengacu pada Persamaan (2.3) dan Persamaan (2.5) secara berurutan. Parameter model dalam persamaan tersebut ditentukan dengan metode *fitting* parameter yaitu nilai parameter ditentukan pada nilai minimum kuadrat selisih antara data eksperimen dengan data model. Nilai tersebut dicari dengan menggunakan fungsi *solver* pada aplikasi Excel Microsoft. Adapun kesesuaian model terhadap eksperimen ditinjau dari nilai R^2 yang mendekati satu dan ARD yang lebih rendah.

4.3.1 Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

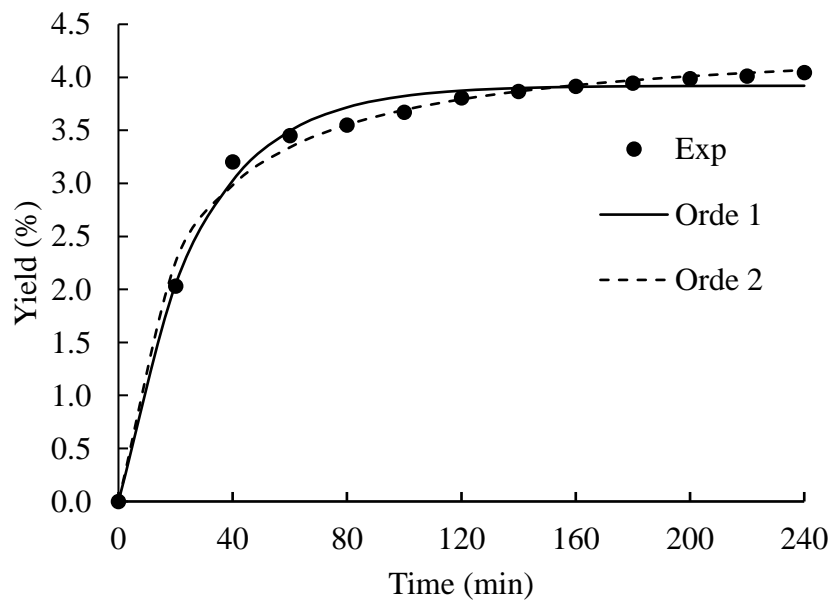
Pemodelan kinetika proses ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh ditinjau berdasarkan pengaruh daya, pengaruh rasio bahan baku terhadap pelarut dan pengaruh metode. Grafik perbandingan eksperimen dengan model kinetika

orde-satu dan orde-dua ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh dengan metode MHD pada daya 300 W, 450 W dan 600 W dapat dilihat pada grafik dalam **Gambar 4.16, 4.17 dan 4.18** secara berurutan. Berdasarkan ketiga grafik tersebut terlihat bahwa baik model kinetika orde-satu maupun orde-dua dapat merepresentasikan hasil eksperimen terlihat dari grafik model yang menyesuaikan terhadap grafik eksperimen dan juga nilai R^2 masing-masing model yang mendekati satu dan nilai ARD model yang rendah (**Tabel 4.1**). Akan tetapi bila ditinjau lebih lanjut dari besar nilai hasil analisa statistik tersebut maka model yang paling sesuai terhadap hasil eksperimen ekstraksi minyak andaliman dengan daya 300 W, 450 W dan 600 W secara berurutan adalah model orde-dua, orde-dua dan orde-satu dengan nilai R^2 masing-masing adalah sebesar 0,9998; 0,9926 dan 0,9968 dan nilai ARD sebesar 0,68; 2,11 dan 1,32.

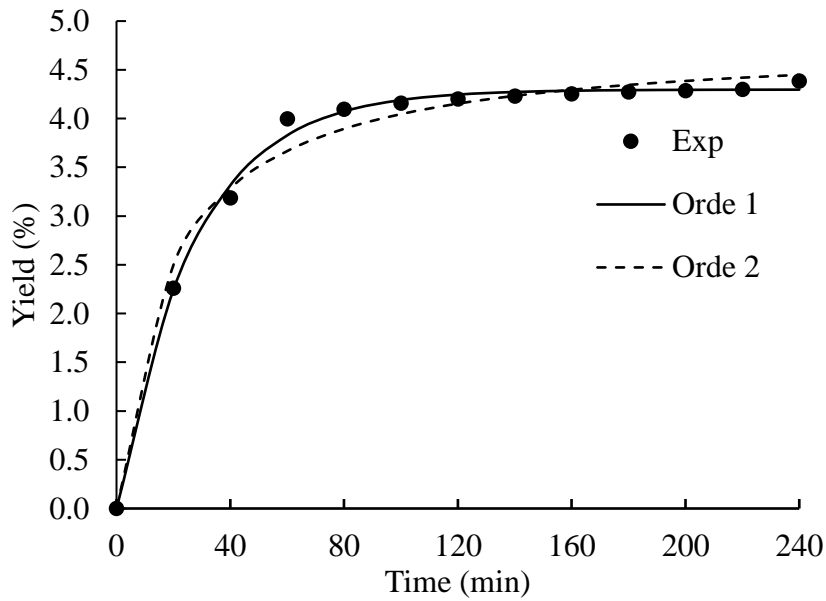
Berdasarkan data pada Tabel 4.1 juga dapat dilihat bahwa dengan mengacu pada model kinetika orde-satu maupun orde-dua, peningkatan daya memang tidak menjadikan perubahan konstanta kinetika yang cukup signifikan namun menyebabkan adanya peningkatan kapasitas ekstraksi yang cukup signifikan. Peningkatan kapasitas tersebut menjadi salah satu faktor pendukung terhadap adanya peningkatan *yield* akibat peningkatan daya sebagaimana telah dibahas pada sub-bab pengaruh daya terhadap *yield*. Sementara itu ditinjau dari model kinetika orde-satu, perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W menyebabkan peningkatan konstanta kinetika dan kapasitas yang lebih besar dibandingkan perubahan daya dari 450 W menjadi 600 W, demikian halnya bila ditinjau dari model kinetika orde-dua, perubahan konstanta kinetika lebih besar akibat perubahan daya dari 300 W menjadi 450 W daripada perubahan daya dari 450 W menjadi 600 W. Fenomena tersebut menjadi salah satu alasan mengapa peningkatan daya dari 300 W menjadi 450 W pada kondisi rasio F/S 0,4 gr/ml menghasilkan peningkatan *yield* yang lebih signifikan dibandingkan pada perubahan daya dari 450 W menjadi 600 W.



Gambar 4.16 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya **300 W**; Rasio *Feed/Solvent* 0,4 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.17 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya **450 W**; Rasio *Feed/Solvent* 0,4 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.18 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya **600 W**; Rasio *Feed/Solvent* **0,4** gr/ml; Ukuran Bahan Utuh

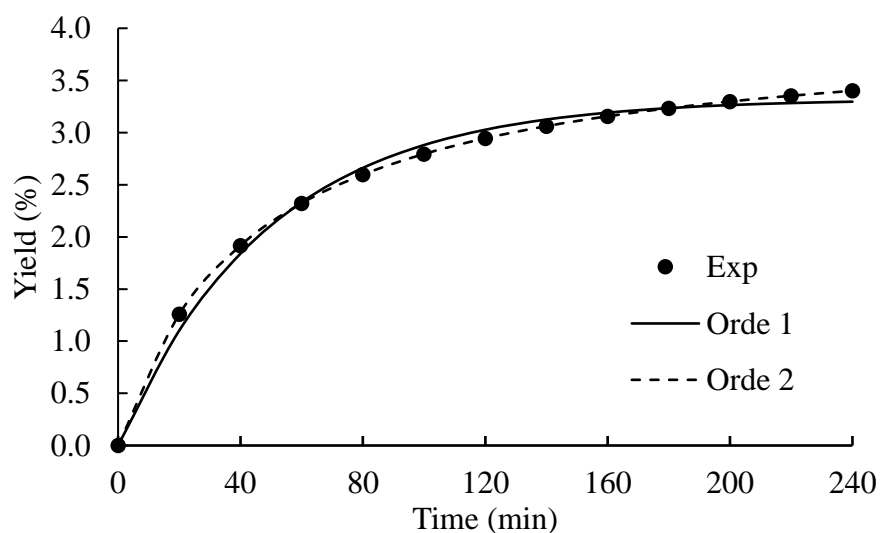
Tabel 4.1 Pengaruh Daya terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Rasio F/S 0,4 gr/ml

| Daya (W) | Orde-satu | | | | Orde-dua | | | |
|----------|------------------------------|---------|----------------------|--------------------|----------------------|---------|----------------------|--------------------|
| | k_1 (menit ⁻¹) | R_1^2 | ARD ₁ (%) | W_{s1} (% gr/gr) | k_2 (gr/gr. menit) | R_2^2 | ARD ₂ (%) | W_{s2} (% gr/gr) |
| 300 | 0,0105 | 0,9994 | 1,47 | 3,0043 | 0,0021 | 0,9998 | 0,68 | 4,1499 |
| 450 | 0,0369 | 0,9924 | 2,25 | 3,9204 | 0,0121 | 0,9926 | 2,11 | 4,3873 |
| 600 | 0,0369 | 0,9968 | 1,32 | 4,2972 | 0,0114 | 0,9860 | 3,31 | 4,7884 |

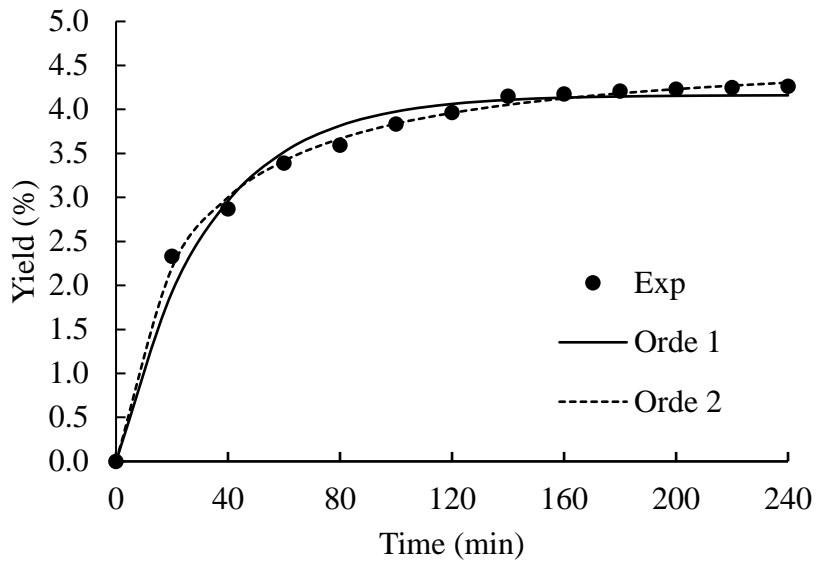
Sementara itu, pemodelan kinetika yang meninjau pengaruh rasio F/S pada ekstraksi minyak andaliman dari bahan utuh pada daya 600 W dengan metode MHD dapat dilihat pada grafik dalam **Gambar 4.18, 4.19, 4.20** dan **4.21** untuk rasio F/S 0,4; 0,2; 0,3 dan 0,5 gr/ml secara berurutan. Berdasarkan grafik tersebut terlihat bahwa baik model kinetika orde-satu maupun kinetika orde-dua juga dapat

menggambarkan hasil eksperimen, terlihat dari grafik model yang menyesuaikan dengan titik-titik grafik eksperimen. Selain itu data hasil analisa statistik masing-masing model pada setiap kondisi juga menunjukkan nilai yang memenuhi yaitu R^2 yang mendekati satu dan nilai ARD yang cukup rendah. Namun bila ditinjau dari nilai R^2 yang lebih besar dan nilai ARD yang lebih kecil, sebagaimana data pada **Tabel 4.2**, maka model yang paling sesuai dengan hasil eksperimen untuk ekstraksi minyak andaliman dengan rasio F/S 0,2 dan 0,3 gr/ml adalah model kinetika orde dua, sedangkan untuk rasio 0,4 dan 0,5 gr/ml adalah model kinetika orde-satu.

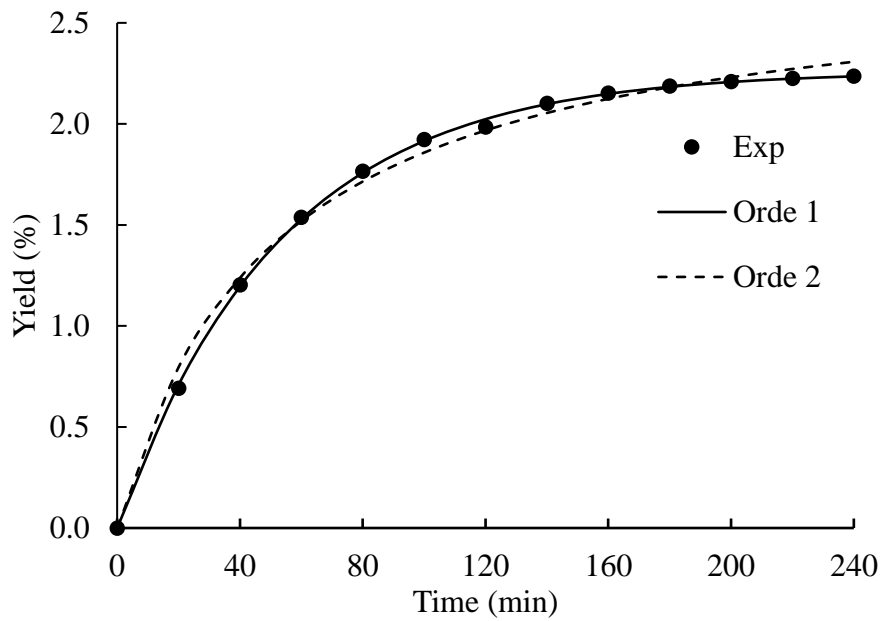
Berdasarkan data pada Tabel 4.2 juga dapat dilihat bahwa baik pada model kinetika orde-satu maupun orde-dua, peningkatan rasio dari 0,2 gr/ml hingga 0,4 gr/ml menyebabkan adanya peningkatan konstanta kinetika dan juga kapasitas ekstraksi, sedangkan perubahan rasio menjadi 0,5 gr/ml menyebabkan penurunan nilai konstanta dan kapasitas ekstraksi. Nilai parameter tersebut mendukung fenomena perubahan *yield* yang terjadi akibat adanya peningkatan rasio F/S pada ekstraksi andaliman dengan metode MHD seperti disebutkan pada sub-bab pengaruh rasio F/S terhadap *yield* ekstraksi.



Gambar 4.19 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,2 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.20 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio *Feed/Solvent* **0,3** gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



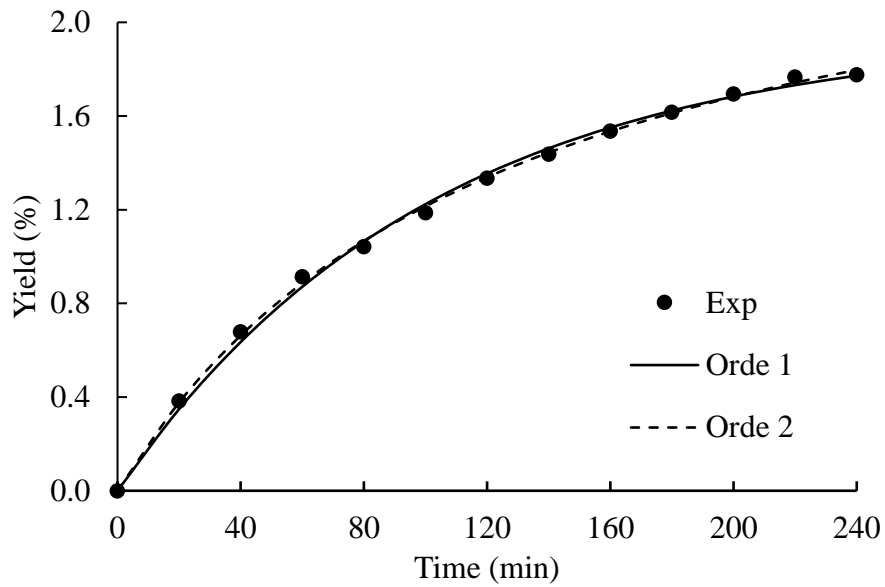
Gambar 4.21 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 600 W; Rasio *Feed/Solvent* **0,5** gr/ml; Ukuran Bahan Utuh

Tabel 4.2 Pengaruh Rasio F/S terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Daya 600 W

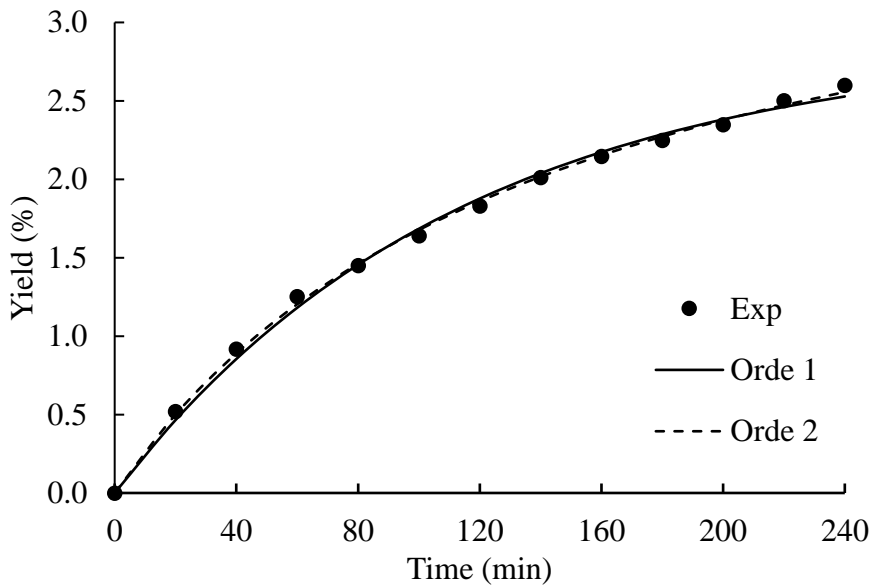
| Rasio F/S (gr/ml) | Orde-satu | | | | Orde-dua | | | |
|-------------------------|---------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|
| | k_1 (menit ⁻¹) | R_1^2 | ARD ₁ (%) | W_{s1} (% gr/gr) | k_2 (gr/gr. menit) | R_2^2 | ARD ₂ (%) | W_{s2} (% gr/gr) |
| 0,2 | 0,0202 | 0,9946 | 2,87 | 3,3224 | 0,0057 | 1,000 | 0,003 | 4.0228 |
| 0,3 | 0,0310 | 0,9836 | 3,88 | 4,1626 | 0,0093 | 0,9968 | 1,59 | 4,7134 |
| 0,4 | 0,0369 | 0,9968 | 1,32 | 4,2972 | 0,0114 | 0,9860 | 3,31 | 4,7884 |
| 0,5 | 0,0188 | 0,9996 | 0.61 | 2,2599 | 0,0071 | 0,9949 | 3,02 | 2,7901 |

Selanjutnya, pemodelan kinetika pada proses ekstraksi minyak andaliman dengan metode yang berbeda, dalam hal ini ditinjau pada kondisi daya 300 W dan massa bahan 60 gr, juga menunjukkan kesesuaian model orde-satu dan orde-dua terhadap hasil eksperimen sebagaimana terdapat pada grafik dalam **Gambar 4.22** dan **4.23**. Hal tersebut juga dikonfirmasi dari hasil analisa statistik yaitu nilai R^2 yang mendekati satu dan nilai ARD yang rendah (**Tabel 4.3**). Namun bila dianalisa lebih lanjut dengan melihat nilai R^2 yang lebih besar dan nilai ARD yang lebih kecil maka baik pada metode MHD maupun SFME model yang paling sesuai untuk kondisi ekstraksi daya 300 W dan massa bahan 60 gr adalah model kinetika orde-dua.

Sementara itu bila ditinjau dari besar nilai parameter kinetika model orde-satu maupun orde-dua pada kedua metode tersebut, terlihat bahwa nilai konstanta kinetika model pada metode MHD lebih besar daripada nilai konstanta pada metode SFME. Akan tetapi sekalipun demikian kapasitas ekstraksi metode SFME lebih besar (Tabel 4.3) dibandingkan dengan kapasitas ekstraksi MHD.



Gambar 4.22 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode **MHD** pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,3 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.23 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode **SFME** pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Distiller* 0,06 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh

Tabel 4.3 Pengaruh Metode terhadap Parameter Model Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada Ekstraksi Minyak Andaliman dari Bahan Utuh pada Daya 300 W, Massa Bahan 60 gr

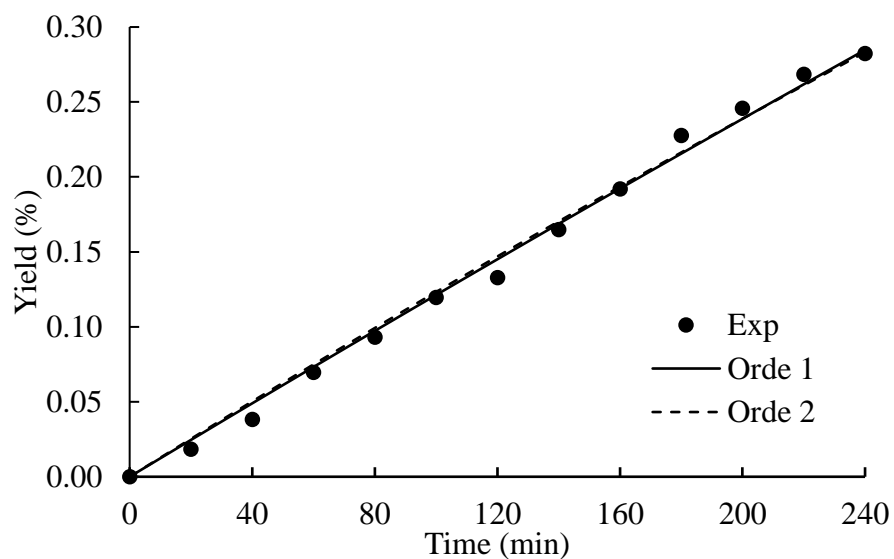
| Metode | Orde-satu | | | | Orde-dua | | | |
|--------|---------------------------------|---------|-------------------------|----------------------|----------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|
| | k_1 (menit ⁻¹) | R_1^2 | ARD ₁ (%) | W_{s1} (%gr/gr) | k_2 (gr/gr. menit) | R_2^2 | ARD ₂ (%) | W_{s2} (% gr/gr) |
| MHD | 0,0098 | 0,9921 | 2,73 | 1,9587 | 0,0029 | 0,9977 | 1,33 | 2.7320 |
| SFME | 0,0088 | 0,9917 | 3,23 | 2,8736 | 0,0017 | 0,9968 | 1,77 | 4.0857 |

4.3.2 Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

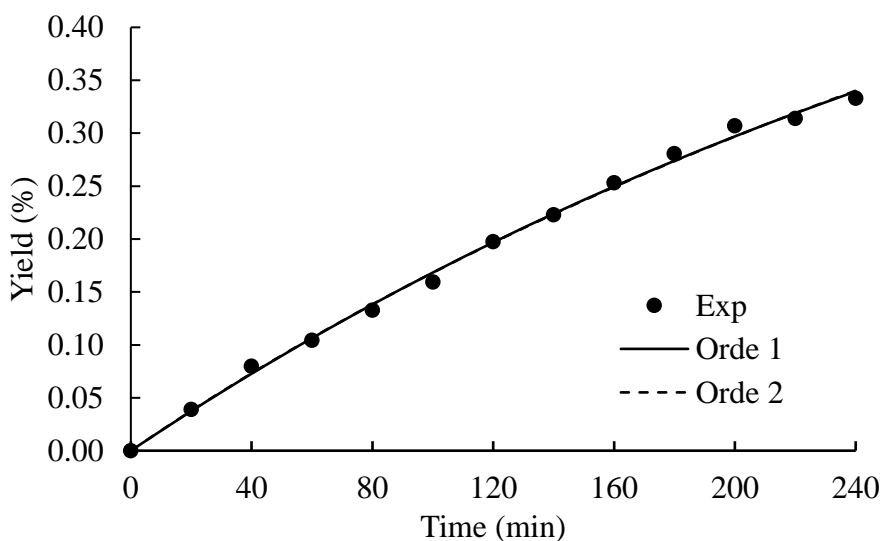
Model kinetika dari proses ekstraksi minyak lada hitam dapat dilihat pada **Gambar 4.24, 4.25** dan **4.26**. Grafik dalam Gambar 4.24 merupakan pemodelan kinetika untuk proses ekstraksi dengan metode MHD pada kondisi daya 300 W, rasio F/S 0,6 gr/ml dari bahan berukuran utuh. Berdasarkan grafik tersebut terlihat bahwa baik model kinetika orde-satu maupun orde-dua dapat merepresentasikan hasil eksperimen, terlihat dari grafik model yang menyesuaikan dengan titik-titik eksperimen. Selain itu hasil analisa statistik juga mendukung kesesuaian model yaitu dengan nilai R^2 yang mendekati satu dan nilai ARD yang cukup rendah (**Tabel 4.4**). Namun analisa perbedaan kedua model pada kondisi ekstraksi ini lebih lanjut menunjukkan bahwa model kinetika orde-satu lebih dapat mendekati hasil eksperimen dengan nilai R^2 yang lebih besar dan nilai ARD yang lebih kecil dari model orde-dua. Fenomena yang tidak jauh berbeda juga diamati pada pemodelan kinetika ekstraksi lada hitam dengan metode SFME pada kondisi daya 300 W, rasio F/D 0,08 gr/ml dari ukuran bahan utuh sebagaimana terdapat pada Gambar 4.25. Berdasarkan grafik dalam gambar tersebut juga terlihat bahwa model kinetika orde-satu dan orde-dua dapat merepresentasikan hasil eksperimen. Hal ini juga didukung dari nilai parameter analisa statistik R^2 dan ARD yang memenuhi (Tabel 4.4).

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.24 dan 4.25, juga dapat dilihat bahwa grafik fenomena ekstraksi yang terjadi hampir membentuk garis diagonal. Hal tersebut disebabkan karena fenomena ekstraksi yang berlangsung pada eksperimen dengan kondisi tersebut belum mendekati kondisi saturasi yaitu kondisi dimana semua komponen target telah terekstrak sepenuhnya. Kondisi saturasi tersebut dapat dicapai dengan memperpanjang waktu ekstraksi, akan tetapi pada kasus ini ketika waktu ekstraksi diperpanjang pada saat percobaan, sampel yang dihasilkan menjadi gosong (gambar untuk sampel yang gagal/gosong dapat dilihat pada lampiran). Tidak tercapainya kondisi saturasi tersebut juga bisa disebabkan oleh struktur biji lada hitam utuh yang sangat keras sehingga meningkatkan *resistance* difusi pada proses ekstraksi, sehingga sebelum semua komponen terekstrak bahan sudah terlebih dahulu rusak.

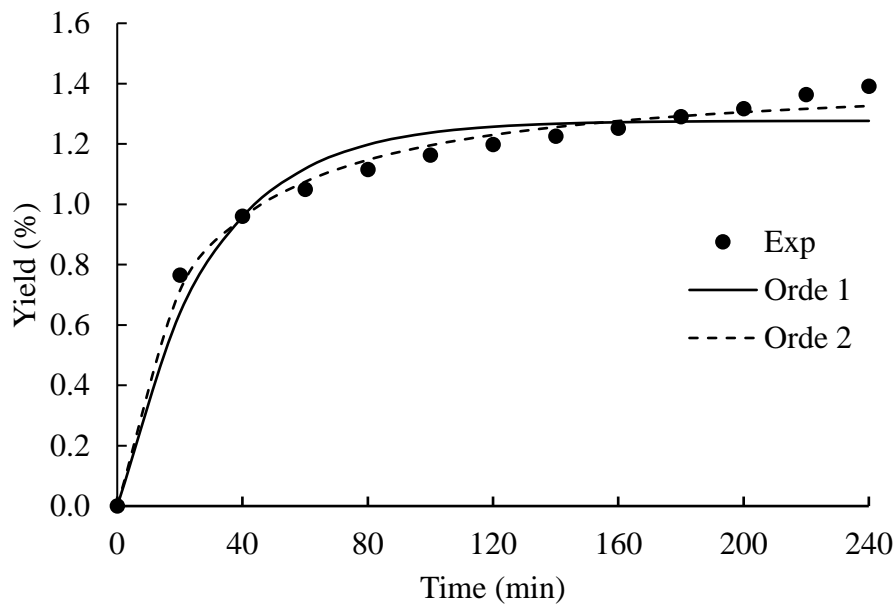
Sementara itu, pemodelan kinetika proses ekstraksi minyak lada hitam dengan metode MHD pada kondisi daya 300 W, rasio F/S 0,3 gr/ml dari bahan berukuran serbuk juga menghasilkan model kinetika orde-satu dan orde-dua yang dapat merepresentasikan hasil eksperimen. Namun bila dianalisa lebih lanjut, diperoleh bahwa kinetika model orde-dua lebih sesuai menggambarkan hasil eksperimen daripada model orde-satu. Pernyataan tersebut didukung oleh grafik dalam Gambar 4.26 yang menampilkan kurva model orde-dua yang bersesuaian dengan titik-titik pada grafik eksperimen. Selain itu berdasarkan data pada Tabel 4.4, nilai R^2 dan ARD model orde-dua juga menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan nilai pada model orde-satu.



Gambar 4.24 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,6 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.25 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode SFME pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Distiller* 0,08 gr/ml; Ukuran Bahan Utuh



Gambar 4.26 Perbandingan Model Kinetika Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode MHD pada Kondisi Daya 300 W; Rasio *Feed/Solvent* 0,3 gr/ml; Ukuran Bahan Serbuk

Tabel 4.4 Hasil Pemodelan Kinetika Orde-satu dan Orde-dua pada ekstraksi Minyak Lada Hitam pada Daya 300 W pada Berbagai Kondisi Operasi

| Kondisi operasi | Orde-satu | | | | Orde-dua | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|---------|-------------------------|-----------------------|
| | k_1 (menit ⁻¹) | R_1^2 | ARD ₁ (%) | W_{s1} (% gr/gr) | k_2 (gr/gr. menit) | R_2^2 | ARD ₂ (%) | W_{s2} (% gr/gr) |
| MHD, F/S 0,6 gr/ml, Utuh | 0,0003 | 0,9964 | 7,99 | 3,9093 | 0,0001 | 0,9960 | 9,31 | 3,8699 |
| SFME, F/D 0,08 gr/ml, Utuh | 0,0027 | 0,9973 | 2,98 | 0,7145 | 0,0012 | 0,9972 | 2,95 | 1,2605 |
| MHD, F/S 0,3 gr/ml, Serbuk | 0,0347 | 0,9634 | 5,50 | 1,2768 | 0,0343 | 0,9911 | 2,64 | 1,4380 |

4.4 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dan Lada Hitam

Sebagaimana telah disebutkan pada bab sebelumnya bahwa model *response surface methodology* yang dilakukan adalah salah satu model dengan tiga level (α) parameter diantaranya *low* (-1), *moderate* (0) dan *high* (1) level yaitu model Box-Behnken Design (BBD).

4.4.1 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

Pemodelan BBD proses ekstraksi minyak andaliman dengan metode MHD dari bahan berukuran utuh, yang mengacu pada tiga level dan tiga faktor desain sebagaimana terdapat pada Tabel 3.1, menghasilkan persamaan model respon *fully quadratic* dalam bentuk *coded* seperti pada **Persamaan (4.1)**.

$$Y = 3,27 + 0,9417 A - 0,4194 B + 0,7126 C - 0,2852 AB + 0,0752 AC - 0,0605 BC - 0,1067 A^2 - 1,47 B^2 - 0,8080 C^2 \quad (4.1)$$

Berdasarkan hasil *input* matriks model BBD pada proses ini sebagaimana ditampilkan pada **Tabel 4.5** terlihat bahwa nilai *predicted* mendekati nilai *actual* dimana nilai *residual* (selisih) absolut terbesar dari kedua nilai tersebut adalah sebesar 0,4065 dan nilai terendah adalah 0,0116. Bila ditinjau lebih lanjut, hasil *analysis of variance* (ANOVA) model yang terdapat pada **Tabel 4.6** menunjukkan bahwa model BBD yang dihasilkan memiliki nilai *p-value* 0,0003 dengan nilai *F-value* 20,03. Artinya adalah persamaan model secara keseluruhan bersifat *significant* yaitu dapat digunakan untuk memprediksi *yield* minyak andaliman pada kondisi level desain variabel yang telah ditentukan dan hanya terdapat 0,03% kemungkinan nilai *F-value* tersebut terjadi akibat *noise*. Sementara itu, bagian dari persamaan model yang menyumbang signifikansi terhadap model karena memiliki nilai *p-value* < 0,05 diantaranya adalah seluruh bentuk linier {*microwave power* (A), *F/S ratio* (B) dan *extraction time* (C)} serta bentuk kuadrat {*F/S ratio square* (B²) dan *extraction time square* (C²)}. Hal ini menunjukkan bahwa bentuk-bentuk tersebut memberikan pengaruh penting terhadap perubahan *yield* ekstraksi minyak

andaliman dengan metode MHD dari bahan utuh. Adapun bentuk interaksi antara *microwave power* dengan *F/S ratio* (AB), interaksi *microwave power* dengan *extraction time* (AC) dan interaksi *F/S ratio* dengan *extraction time* (BC) bersifat *insignificant* sama halnya dengan bentuk *microwave power square* (A^2).

Kesesuaian model juga dilihat dari nilai *lack of fit* model tersebut. Suatu model dianggap baik apabila memiliki nilai *lack of fit* yang *insignificant* yang berarti bahwa keberadaan selisih antara model dan eksperimen adalah *pure error*. Dalam hal ini model yang dihasilkan memenuhi kriteria tersebut. Selanjutnya berdasarkan nilai koefisien determinasi, model BBD dari ekstraksi minyak andaliman dengan metode MHD dari bahan utuh juga menunjukkan nilai yang memenuhi kriteria kelayakan model. Dimana nilai *performing coefficient of determination* (R^2) mendekati angka satu yaitu sebesar 0,9626, demikian halnya juga nilai *adjusted coefficient of determination* (R^2_{adj}) yaitu sebesar 0,9146. Adapun nilai *predicted coefficient of determination* (R^2_{pre}) adalah sebesar 0,5720. Nilai R^2_{pre} dianggap memenuhi apabila lebih kecil dan mendekati nilai R^2_{adj} dengan toleransi perbedaan tidak lebih dari 20%. Pada kasus ini, nilai R^2_{pre} memiliki selisih yang lebih besar dari 20% terhadap nilai R^2_{adj} . Hal tersebut dapat disebabkan oleh adanya kemungkinan data yang bersifat sebagai *outlier*. Dimana keberadaan outlier tersebut dapat diatasi dengan pengurangan parameter yang tidak signifikan dalam model. Adapun nilai *adequate precision* model menunjukkan nilai yang memenuhi yaitu lebih besar dari 4.

Tabel 4.5 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| No | Coded | | | Un-coded | | | Yield (%) | | |
|----|-------|---|----|---------------------|------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------|
| | A | B | C | Microwave power (W) | F/S ratio (g/ml) | Extraction time (min) | Actual | Predicted | Residual |
| 1 | 1 | 0 | -1 | 600 | 0.4 | 20 | 2.2607 | 2.5100 | -0.2459 |
| 2 | 1 | 1 | 0 | 600 | 0.5 | 80 | 1.7660 | 1.9300 | -0.1606 |

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|-----|-----|--------|---------|---------|
| 3 | -1 | -1 | 0 | 300 | 0.3 | 80 | 1.0427 | 0.8821 | 0.1606 |
| 4 | 0 | -1 | -1 | 450 | 0.3 | 20 | 0.6229 | 0.6346 | -0.0116 |
| 5 | 1 | 0 | 1 | 600 | 0.4 | 140 | 4.2313 | 4.0800 | 0.1490 |
| 6 | 0 | 1 | -1 | 450 | 0.5 | 20 | 0.3233 | -0.0832 | 0.4065 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0.4 | 80 | 3.5494 | 3.2700 | 0.2820 |
| 8 | -1 | 0 | -1 | 300 | 0.4 | 20 | 0.6248 | 0.7737 | -0.1490 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 450 | 0.5 | 140 | 1.2325 | 1.2200 | 0.0116 |
| 10 | -1 | 1 | 0 | 300 | 0.5 | 80 | 0.3560 | 0.6135 | -0.2575 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0.4 | 80 | 3.0481 | 3.2700 | -0.2193 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0.4 | 80 | 3.4780 | 3.2700 | 0.2106 |
| 13 | 0 | -1 | 1 | 450 | 0.3 | 140 | 1.7743 | 2.1800 | -0.4065 |
| 14 | 1 | -1 | 0 | 600 | 0.3 | 80 | 3.5933 | 3.3400 | 0.2575 |
| 15 | -1 | 0 | 1 | 300 | 0.4 | 140 | 2.2944 | 2.0500 | 0.2459 |
| 16 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0.4 | 80 | 3.3585 | 3.2700 | 0.0911 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0.4 | 80 | 2.9032 | 3.2700 | -0.3642 |

Tabel 4.6 *Analysis of Variance* dari Desain Box-Behnken Bentuk *Fully Quadratic* Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | |
|--------|----------------|----|-------------|---------|---------|--------------------|
| Model | 25,58 | 9 | 2,84 | 20,03 | 0,0003 | <i>Significant</i> |
| A | 7,09 | 1 | 7,09 | 50,00 | 0,0002 | |
| B | 1,41 | 1 | 1,41 | 9,92 | 0,0162 | |
| C | 4,06 | 1 | 4,06 | 28,63 | 0,0011 | |

| | | | | | | |
|--|--------|----|--------|--------|----------|----------------------|
| AB | 0,3252 | 1 | 0,3252 | 2,29 | 0,1738 | |
| AC | 0,0227 | 1 | 0,0227 | 0,1596 | 0,7014 | |
| BC | 0,0147 | 1 | 0,0147 | 0,1033 | 0,7573 | |
| A ² | 0,0480 | 1 | 0,0480 | 0,3380 | 0,5792 | |
| B ² | 9,11 | 1 | 9,11 | 64,23 | < 0,0001 | |
| C ² | 2,75 | 1 | 2,75 | 19,37 | 0,0032 | |
| Residual | 0,9932 | 7 | 0,1419 | | | |
| Lack of Fit | 0,6803 | 3 | 0,2268 | 2,90 | 0,1652 | <i>Insignificant</i> |
| Pure Error | 0,3129 | 4 | 0,0782 | | | |
| Cor Total | 26,57 | 16 | | | | |
| R ² = 0,9626; R ² _{adj} = 0,9146; R ² _{pre} = 0,5720; Adequate Precision = 14,42; | | | | | | |

Sehubungan dengan adanya kemungkinan *outlier* dalam data maka untuk meningkatkan kualitas model dilakukan pengurangan model sehingga persamaan model kuadrat menjadi seperti pada **Persamaan (4.2)**.

$$Y = 3.22 + 0.9417 A - 0.4194 B + 0.7126 C - 1.48 B^2 - 0.8136 C^2 \quad (4.2)$$

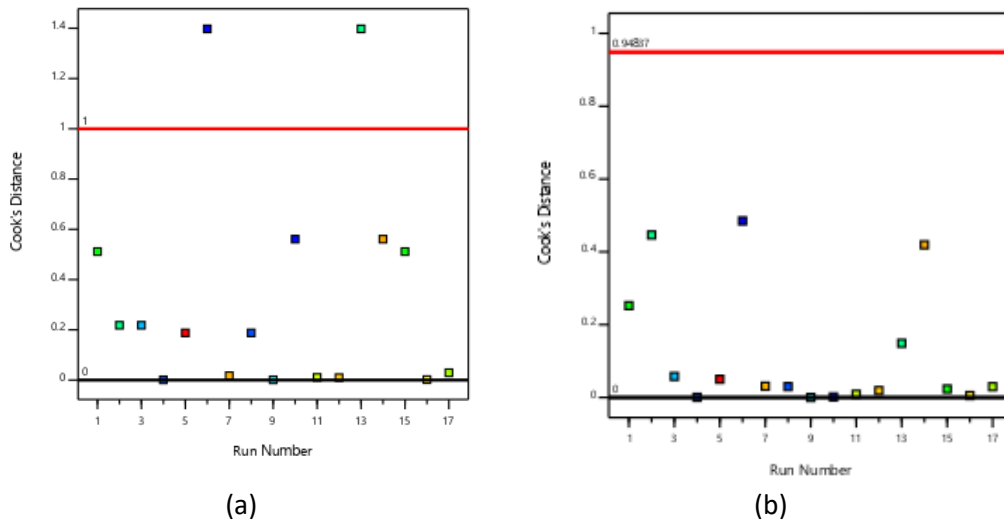
Berdasarkan hasil ANOVA dari model persamaan setelah pengurangan parameter yang tidak signifikan, sebagaimana terdapat pada **Tabel 4.7**, terlihat bahwa pada kasus ini terdapat peningkatan nilai signifikan model, yang ditunjukkan oleh nilai *p-value* yang semakin kecil yaitu menjadi <0,0001 sementara nilai *p-value* dari *lack of fit* meningkat menjadi 0,2636. Peningkatan kelayakan model juga terlihat dari nilai ketiga koefisien determinan yang memenuhi yaitu nilai R² dan R²_{adj} yang mendekati satu, dengan nilai secara berurutan sebesar 0,9472 dan 0,9232, dan nilai R²_{pre} yang memiliki selisih yang lebih kecil dari 20%, dengan nilai sebesar 0,8558. Dengan demikian persamaan model setelah pengurangan lebih baik dari persamaan

model *full quadratic*. Untuk lebih jelas melihat perbedaan pada kedua model tersebut dapat dilihat grafik *cook's distance* dalam **Gambar 4.27**. Berdasarkan gambar terlihat bahwa terdapat dua data yang bersifat sebagai *outlier* pada *full quadratic* model yaitu data yang memiliki nilai $Di > 1$ menurut aturan Cook dan Weisenberg (Terblanche dkk., 2017).

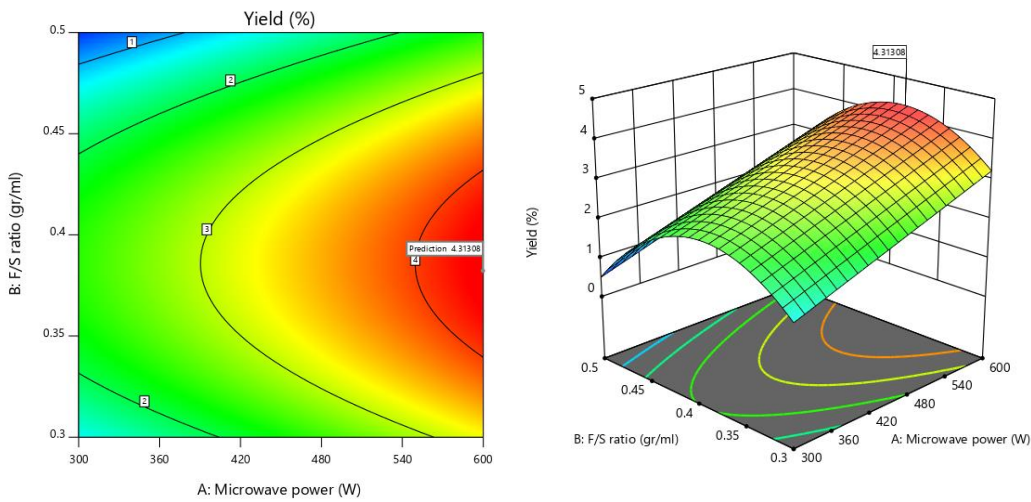
Sementara itu, untuk analisa pengaruh perubahan parameter *F/S ratio* dan *microwave power* pada kondisi konstan waktu ekstraksi dapat dilihat pada **Gambar 4.28**. Plot tersebut dibuat berdasarkan persamaan model setelah pengurangan. Berdasarkan grafik dua-dimensi dan tiga-dimensi tersebut terlihat *yield* tinggi akan diperoleh pada rentang daya 480 W- 600 W dengan kondisi *F/S ratio* pada rentang $\pm 0,35$ gr/ml – 0,45 gr/ml, hal ini terlihat dari gradasi warna yang semakin merah pada grafik plot tersebut.

Tabel 4.7 *Analysis of Variance* dari Desain Box-Behnken Bentuk *Reduced Quadratic* Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | df | Mean square | F-value | p-value |
|---|----------------|----|-------------|---------|----------|
| Model | 25,17 | 5 | 5,03 | 39,45 | < 0,0001 |
| A | 7,09 | 1 | 7,09 | 55,59 | < 0,0001 |
| B | 1,41 | 1 | 1,41 | 11,03 | 0,0068 |
| C | 4,06 | 1 | 4,06 | 31,83 | 0,0002 |
| B ² | 9,21 | 1 | 9,21 | 72,16 | < 0,0001 |
| C ² | 2,79 | 1 | 2,79 | 21,90 | 0,0007 |
| Residual | 1,40 | 11 | 0,1276 | | |
| Lack of Fit | 1,09 | 7 | 0,1558 | 1,99 | 0,2636 |
| Pure Error | 0,3129 | 4 | 0,0782 | | |
| Cor Total | 26,57 | 16 | | | |
| $R^2 = 0,9472$; $R^2_{adj} = 0,9232$; $R^2_{pre} = 0,8558$; Adeq Precision = 20,0879 | | | | | |



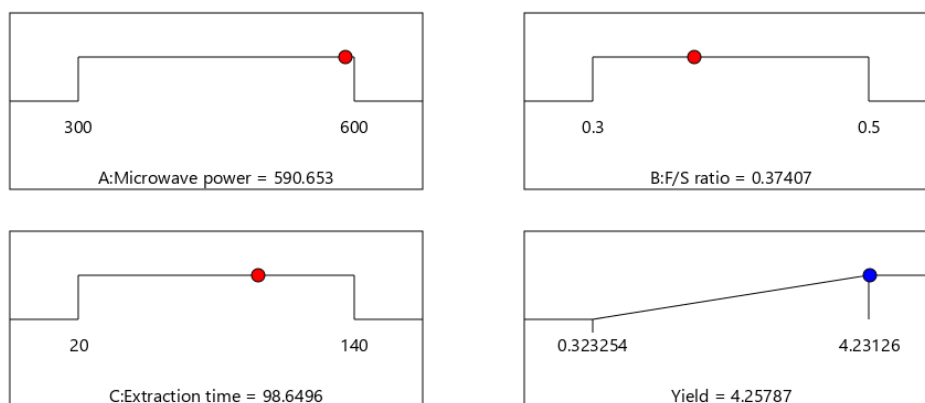
Gambar 4.27 Grafik *Cook's Distance* untuk *Full Quadratic* (a) dan *Reduced Quadratic* Model untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh



Gambar 4.28 Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan *Extraction Time*

Sebagaimana diketahui bahwa model *response surface methodology* juga dapat digunakan untuk mengetahui kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* tinggi suatu proses tanpa harus melakukan eksperimen terhadap semua kombinasi matriks dari variabel bebas proses, melainkan hanya dengan melakukan beberapa eksperimen dari matriks tersebut sesuai dengan pemilihan model desain. Proses

optimasi dilakukan dengan cara mencari *critical point* dari persamaan model yaitu titik dimana turunan model terhadap masing-masing parameter adalah nol. Optimasi persamaan model BBD dengan jumlah percobaan 12 faktorial dan 5 *center points* untuk proses ekstraksi minyak andaliman dengan metode MHD dari bahan utuh (Persamaan (4.2)) menghasilkan kondisi operasi sebagaimana terdapat pada grafik *ramp* dalam **Gambar 4.29**. Berdasarkan gambar tersebut terlihat bahwa *yield predicted* maksimal akan diperoleh pada kondisi *microwave power* = 590,653 W, *F/S ratio* = 0,3741 gr/ml, dan *extraction time* = 98,6496 menit dengan nilai sebesar 4,2579%. Kondisi tersebut merupakan salah satu solusi yang dipilih dari 100 solusi yang diberikan pada *software Design-Expert* dengan pertimbangan kondisi model tersebut dapat diaplikasikan langsung ataupun yang mendekati dengan kondisi yang dapat dilakukan dalam eksperimen. Eksperimen untuk kondisi yang mendekati dengan kondisi model tersebut yaitu pada *microwave power* = 600 W, *F/S ratio* = 0,4 gr/ml, dan *extraction time* = 100 menit, menghasilkan *yield* sebesar 4,1579%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa nilai *yield actual* mendekati nilai *predicted* dengan selisih sebesar 0,1.



Gambar 4.29 Grafik *Ramp* dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* Menggunakan Bahan Berukuran Utuh

4.4.2 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

Model *response surface methodology* Box-Behnken Design untuk proses ekstraksi minyak andaliman menggunakan metode SFME dari bahan berukuran utuh, dengan data desain pada Tabel 3.2 dan jumlah *run* 15 termasuk *center points*, menghasilkan model *coded* seperti pada **Persamaan (4.3)**.

$$Y = 1,37257 + 0,0545 A + 0,1603625 B + 0,245775 C - 0,160075 AB \\ + 0,031375 AC + 0,1066 BC - 0,035483 A^2 - 0,118308 B^2 \\ - 0,148358 C^2 \quad (4.3)$$

Persamaan (4.3) tersebut dapat digunakan untuk memperkirakan nilai *yield* ekstraksi minyak andaliman dengan metode SFME dari bahan utuh. Nilai *yield predicted* yang diperoleh untuk data hasil matriks desain menghasilkan nilai *residual* absolut antara 0,0015 - 0,0824 (**Tabel 4.8**). Nilai selisih tersebut menunjukkan bahwa hasil *predicted* mendekati hasil *actual*. Lebih lanjut, kelayakan persamaan model tersebut dilihat dari hasil ANOVA pada **Tabel 4.9**. Data pada tabel menunjukkan nilai *p-value* model sebesar 0,0039 yang mengindikasikan bahwa model bersifat signifikan. Adapun bentuk parameter persamaan model yang menyumbang signifikansi tersebut adalah *F/D ratio* (B), *extraction time* (C), interaksi antara *microwave power* dengan *F/D ratio* (AB), *F/D ratio square* (B^2), dan *extraction time square* (C^2) karena memiliki nilai *p-value* yang lebih kecil dari 0,05. Berdasarkan data pada tabel tersebut juga terlihat bahwa nilai *lack of fit* model *insignifikan* yang berarti keberadaan *residual* terjadi akibat eror murni. Selain itu kelayakan model juga ditunjukkan dari nilai koefisien determinasi yang mendekati nilai satu yaitu R^2 sebesar 0,9651 dan R_{adj}^2 sebesar 0,9021. Memang nilai koefisien determinasi yang ketiga yaitu R_{pre}^2 sebesar 0,5783 memiliki nilai selisih yang lebih dari 0,2 dari nilai R_{adj}^2 . Akan tetapi hal tersebut masih bisa ditoleransi karena nilai R_{pre}^2 masih lebih kecil dari nilai R_{adj}^2 . Sebagai tambahan, pada umumnya R_{pre}^2 bernilai rendah apabila model mulai menyesuaikan data terhadap keberadaan *outlier* pada model, namun dilihat dari grafik plot normal

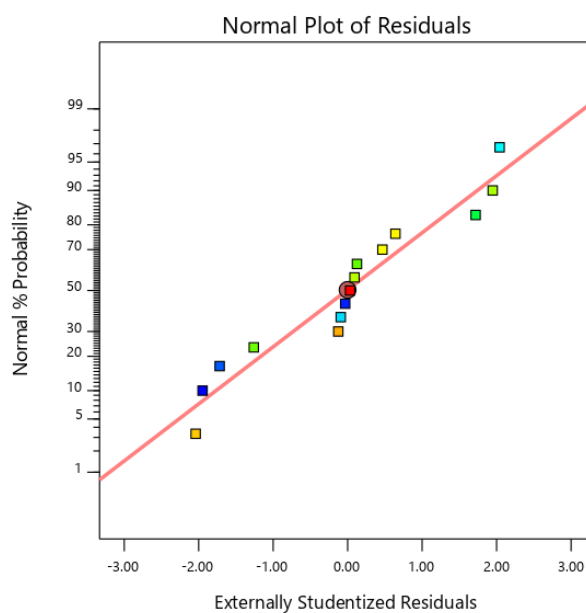
probability residual pada **Gambar 4.30** data masih menunjukkan distribusi yang normal. Dengan demikian model masih dianggap dapat merepresentasikan hasil eksperimen.

Tabel 4.8 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| No | Coded | | | Un-coded | | | Yield (%) | | |
|----|-------|----|----|---------------------|------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------|
| | A | B | C | Microwave power (W) | F/D ratio (g/ml) | Extraction time (min) | Actual | Predicted | Residual |
| 1 | -1 | 0 | 1 | 300 | 0,08 | 120 | 1,353 | 1,3486 | 0,0044 |
| 2 | -1 | 1 | 0 | 300 | 0,12 | 80 | 1,4788 | 1,4847 | -0,0059 |
| 3 | -1 | -1 | 0 | 300 | 0,04 | 80 | 0,7778 | 0,8438 | -0,0660 |
| 4 | -1 | 0 | -1 | 300 | 0,08 | 40 | 0,9874 | 0,9198 | 0,0676 |
| 5 | 0 | -1 | -1 | 450 | 0,04 | 40 | 0,8048 | 0,8064 | -0,0016 |
| 6 | 0 | -1 | 1 | 450 | 0,04 | 120 | 1,1464 | 1,0847 | 0,0617 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 1,2902 | 1,3726 | -0,0824 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 1,4198 | 1,3726 | 0,0472 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 450 | 0,12 | 120 | 1,6202 | 1,6187 | 0,0015 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 1,4077 | 1,3726 | 0,0351 |
| 11 | 0 | 1 | -1 | 450 | 0,12 | 40 | 0,8522 | 0,9139 | -0,0617 |
| 12 | 1 | 0 | -1 | 600 | 0,08 | 40 | 0,9617 | 0,9661 | -0,0044 |
| 13 | 1 | 1 | 0 | 600 | 0,12 | 80 | 1,3396 | 1,2736 | 0,0660 |
| 14 | 1 | -1 | 0 | 600 | 0,04 | 80 | 1,2789 | 1,2730 | 0,0059 |
| 15 | 1 | 0 | 1 | 600 | 0,08 | 120 | 1,4528 | 1,5204 | -0,0676 |

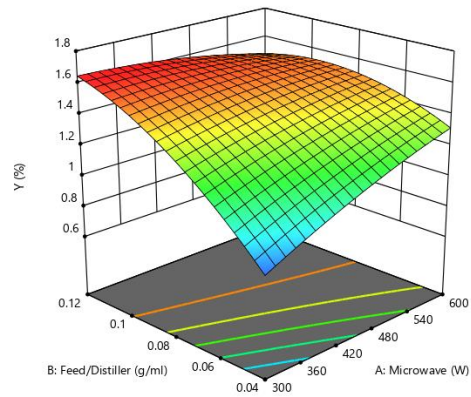
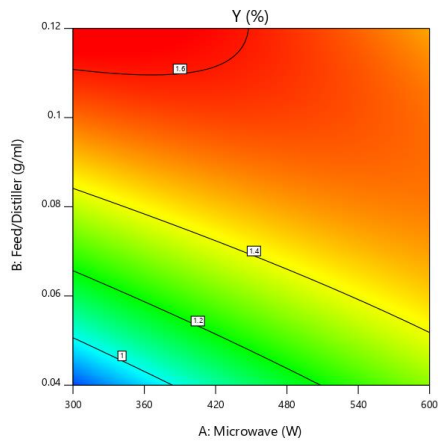
Tabel 4.9 *Analysis of Variance* dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | |
|--|----------------|----|-------------|---------|---------|----------------------|
| Model | 0,99 | 9 | 0,1099 | 15,34 | 0,0039 | <i>Significant</i> |
| A | 0,02 | 1 | 0,0238 | 3,32 | 0,1282 | |
| B | 0,21 | 1 | 0,2057 | 28,71 | 0,0030 | |
| C | 0,48 | 1 | 0,4833 | 67,45 | 0,0004 | |
| AB | 0,10 | 1 | 0,1025 | 14,30 | 0,0129 | |
| AC | 0,00 | 1 | 0,0039 | 0,55 | 0,4918 | |
| BC | 0,05 | 1 | 0,0455 | 6,34 | 0,0533 | |
| A ² | 0,00 | 1 | 0,0046 | 0,65 | 0,4571 | |
| B ² | 0,05 | 1 | 0,0517 | 7,21 | 0,0435 | |
| C ² | 0,08 | 1 | 0,0813 | 11,34 | 0,0199 | |
| Residual | 0,0358 | 5 | 0,0072 | | | |
| Lack of Fit | 0,0256 | 3 | 0,0085 | 1,66 | 0,3968 | <i>Insignificant</i> |
| Pure Error | 0,0102 | 2 | 0,0051 | | | |
| Cor Total | 1,03 | 14 | | | | |
| R ² = 0,9651; R ² _{adj} = 0,9021; R ² _{pre} = 0,5783; Adequate Precision = 11,7526; C.V.= 6,99% | | | | | | |

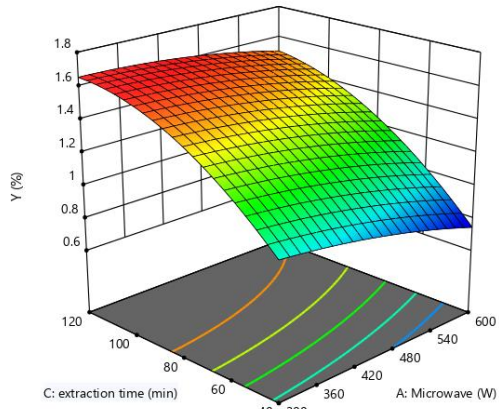
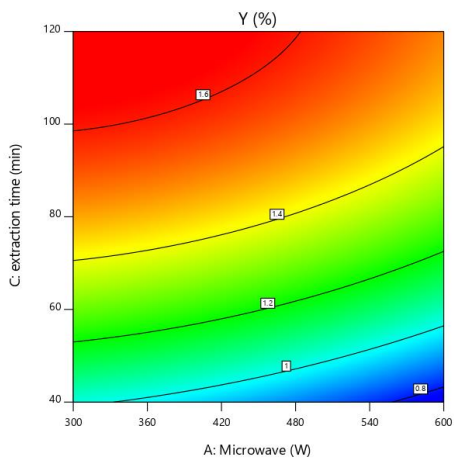


Gambar 4.30 Grafik Normal *Probability* dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

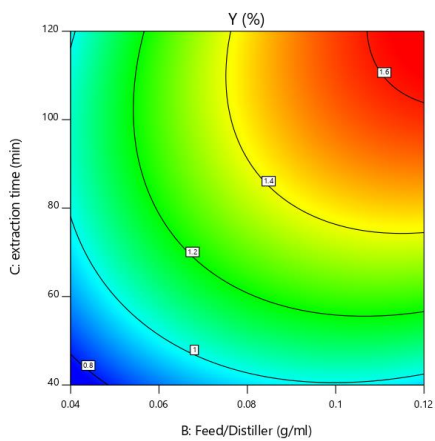
Visualisasi dua-dimensi dan tiga-dimensi perubahan *yield* ekstraksi minyak andaliman dengan metode SFME dari kondisi bahan berukuran utuh akibat adanya perubahan dua variabel pada kondisi konstan variabel ketiga dapat dilihat pada **Gambar 4.31**. Plot kontur pada kondisi *extraction time* konstan (Gambar 4.31a) menunjukkan bahwa peningkatan *F/D ratio* dan *microwave power* memberikan pengaruh positif yang signifikan terhadap perubahan *yield*. Sedangkan pada kondisi *F/D ratio* konstan (Gambar 4.31b), peningkatan *yield* terjadi apabila terdapat peningkatan lama *extraction time*, tetapi peningkatan *microwave power* pada *extraction time* rendah tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Hal ini terlihat dari perubahan warna kontur yang tidak terlalu signifikan bila bergerak ke arah sumbu-x positif pada grafik dua-dimensi tersebut. Sementara itu pada plot kontur yang ketiga yaitu pada kondisi *microwave power* konstan (Gambar 4.31c) terlihat bahwa *yield* ekstraksi bernilai tinggi diperoleh pada kondisi *extraction time* dan *F/D ratio* berada pada level tinggi dari *range* nilai variabel desain.



(a)



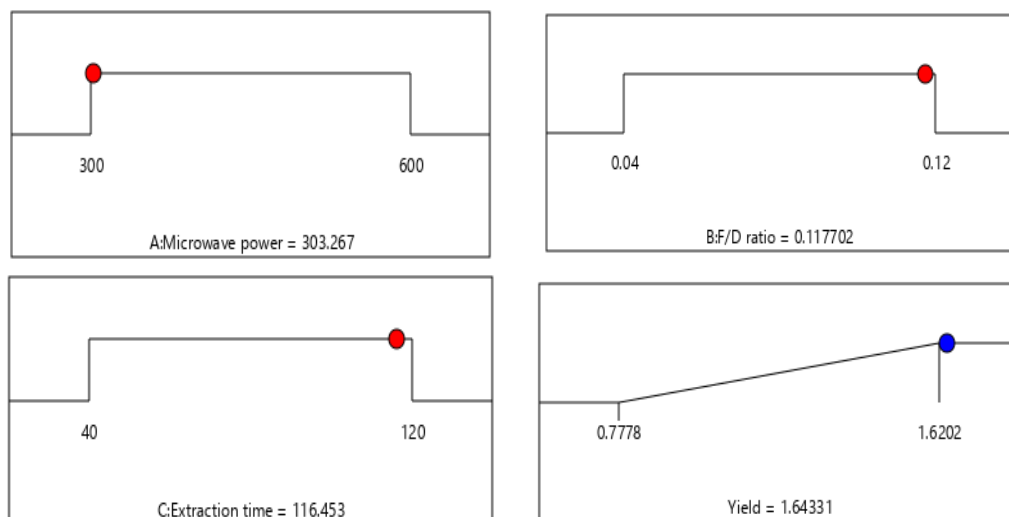
(b)



(c)

Gambar 4.31 Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan *Extraction Time* (a), *F/D Ratio* (b) dan *Microwave Power* (c)

Proses optimasi dari persamaan model proses ekstraksi minyak andaliman dengan metode SFME dari bahan berukuran utuh menghasilkan solusi kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* tinggi seperti pada **Gambar 4.32**. Kondisi tersebut merupakan *critical point* dari Persamaan (4.3) yang tersedia pada *software Design Expert*. Berdasarkan konfirmasi hasil secara eksperimen dengan pendekatan kondisi operasi terhadap kondisi model tersebut yaitu *microwave power* = 300 W, *feed/distiller ratio* = 0,12 gr/ml, dan *extraction time* = 116 menit diperoleh *yield* sebesar 1,275%. Terdapat selisih antara nilai *predicted* dan *actual* sebesar 0,3683 dengan nilai *relative error* sebesar 28,86%. Salah satu penyebab keberadaan eror tersebut adalah karena kondisi optimum model tersebut tidak dapat diaplikasikan dengan nilai yang sama persis terhadap kondisi dilapangan akibat keterbatasan spesifikasi peralatan sehingga kondisi optimum tersebut dimodifikasi dengan nilai yang mendekati. Padahal berdasarkan hasil analisa ANOVA dan kontur sebagaimana disebutkan sebelumnya terdapat variabel yang memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* ekstraksi.



Gambar 4.32 Grafik *Ramp* dari Proses Ekstraksi Minyak Andaliman dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* Menggunakan Bahan Berukuran Utuh

4.4.3 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

Pemodelan BBD untuk proses ekstraksi minyak lada hitam menggunakan metode MHD dari bahan berukuran utuh dilakukan pada tiga level dan tiga faktor desain sebagaimana dimuat pada Tabel 3.3. Dari pemilihan jumlah desain matriks 15 *run*, 12 *run* diantaranya adalah faktorial dan 3 merupakan *center points*, diperoleh persamaan model kuadrat seperti pada **Persamaan (4.4)**.

$$\begin{aligned} Y = & 0,140167 - 0,01556 A + 0,01145 B + 0,040013 C - 0,02363 AB \\ & - 0,0367 AC + 0,029875 BC - 0,01678 A^2 + 0,006192 B^2 \\ & + 0,013317 C^2 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Perhitungan *yield* ekstraksi menggunakan Persamaan (4.4) tersebut, menghasilkan *yield predicted* yang mendekati *yield actual* dengan nilai *residual* absolut paling tinggi adalah sebesar 0,0152 (**Tabel 4.10**). Kesesuaian model tersebut dikonfirmasi berdasarkan hasil ANOVA pada **Tabel 4.11** yang menunjukkan bahwa model bersifat signifikan dengan nilai *p-value* sebesar 0,0127 dan *F-value* sebesar 9,12. Dengan demikian hanya terdapat 1,27% kemungkinan *F-value* bernilai tersebut. Berdasarkan tabel juga terlihat bahwa bentuk parameter model yang bersifat signifikan adalah *extraction time* (C), interaksi antara *microwave power* dengan *extraction time* (AC), dan interaksi *F/D ratio* dan *extraction time* (BC). Artinya berdasarkan pemodelan ini, faktor-faktor tersebut dianggap memberikan pengaruh penting dalam perubahan *yield* ekstraksi. Analisa berikutnya yang menunjukkan kelayakan model adalah *lack of fit* model yang bersifat *insignifikan* dan nilai koefisien determinasi yaitu R^2 dan R_{adj}^2 yang mendekati satu dengan nilai masing-masing adalah 0,9426 dan 0,8393 secara berurutan. Adapun nilai R_{pre}^2 adalah 0,2251. Nilai R_{pre}^2 tersebut memiliki selisih yang jauh dari nilai R_{adj}^2 , dimana pada umumnya selisih antara keduanya adalah tidak lebih dari 0,2. Keberadaan nilai R_{pre}^2 yang rendah biasanya diakibatkan karena model mulai menyesuaikan dengan data yang menjadi *outlier*. Akan tetapi bila dilihat dari plot *normal probability* pada **Gambar 4.33** menunjukkan bahwa data masih

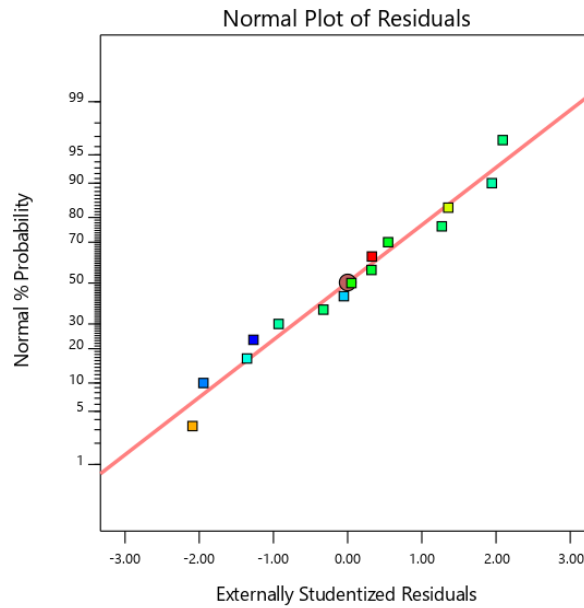
terdistribusi normal yaitu mengikuti garis diagonal. Selain itu nilai *adequate precision* juga menunjukkan nilai yang memenuhi kriteria kelayakan model yaitu lebih besar dari 4.

Tabel 4.10 Hasil Matriks Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dari Bahan Berukuran Utuh

| No | Coded | | | Un-coded | | | Yield (%) | | |
|----|-------|----|----|---------------------|------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------|
| | A | B | C | Microwave power (W) | F/S ratio (g/ml) | Extraction time (min) | Actual | Predicted | Residual |
| 1 | -1 | -1 | 0 | 300 | 0,20 | 160 | 0,1247 | 0,1101 | 0,0146 |
| 2 | -1 | 0 | 1 | 300 | 0,40 | 240 | 0,2138 | 0,2290 | -0,0152 |
| 3 | -1 | 0 | -1 | 300 | 0,40 | 80 | 0,0643 | 0,0756 | -0,0113 |
| 4 | -1 | 1 | 0 | 300 | 0,60 | 160 | 0,1920 | 0,1802 | 0,0117 |
| 5 | 0 | -1 | -1 | 450 | 0,20 | 80 | 0,1347 | 0,1381 | -0,0034 |
| 6 | 0 | -1 | 1 | 450 | 0,20 | 240 | 0,1589 | 0,1584 | 0,0005 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,40 | 160 | 0,1492 | 0,1402 | 0,0090 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,40 | 160 | 0,1257 | 0,1402 | -0,0145 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,40 | 160 | 0,1456 | 0,1402 | 0,0054 |
| 10 | 0 | 1 | -1 | 450 | 0,60 | 80 | 0,1007 | 0,1012 | -0,0005 |
| 11 | 0 | 1 | 1 | 450 | 0,60 | 240 | 0,2444 | 0,2410 | 0,0034 |
| 12 | 1 | -1 | 0 | 600 | 0,20 | 160 | 0,1144 | 0,1262 | -0,0118 |
| 13 | 1 | 0 | 1 | 600 | 0,40 | 240 | 0,1357 | 0,1245 | 0,0112 |
| 14 | 1 | 0 | -1 | 600 | 0,40 | 80 | 0,133 | 0,1178 | 0,0152 |
| 15 | 1 | 1 | 0 | 600 | 0,60 | 160 | 0,0872 | 0,1018 | -0,0146 |

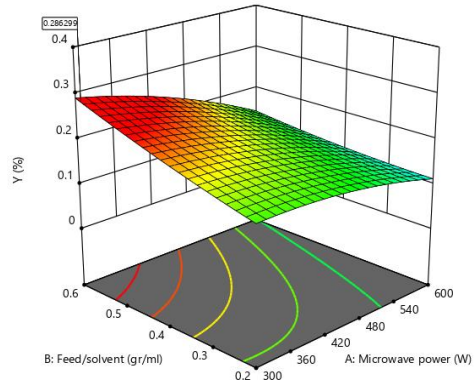
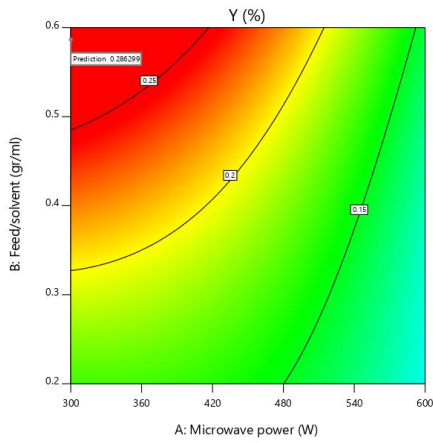
Tabel 4.11 *Analysis of Variance* dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | |
|---|----------------|----|-------------|---------|---------|----------------------|
| Model | 0,03 | 9 | 0,0032 | 9,12 | 0,0127 | <i>Significant</i> |
| A | 0,00 | 1 | 0,0019 | 5,49 | 0,0661 | |
| B | 0,00 | 1 | 0,0010 | 2,97 | 0,1453 | |
| C | 0,01 | 1 | 0,0128 | 36,30 | 0,0018 | |
| AB | 0,00 | 1 | 0,0022 | 6,33 | 0,0535 | |
| AC | 0,01 | 1 | 0,0054 | 15,27 | 0,0113 | |
| BC | 0,00 | 1 | 0,0036 | 10,12 | 0,0245 | |
| A ² | 0,00 | 1 | 0,0010 | 2,95 | 0,1466 | |
| B ² | 0,00 | 1 | 0,0001 | 0,4012 | 0,5543 | |
| C ² | 0,00 | 1 | 0,0007 | 1,86 | 0,2313 | |
| Residual | 0,0018 | 5 | 0,0004 | | | |
| Lack of Fit | 0,0014 | 3 | 0,0005 | 3 | 0,2597 | <i>Insignificant</i> |
| Pure Error | 0,0003 | 2 | 0,0002 | | | |
| Cor Total | 0,0307 | 14 | | | | |
| R ² = 0,9426; R ² _{adj} = 0,8393; R ² _{pre} = 0,2251; Adequate Precision = 10,7889; C.V.= 13,26% | | | | | | |

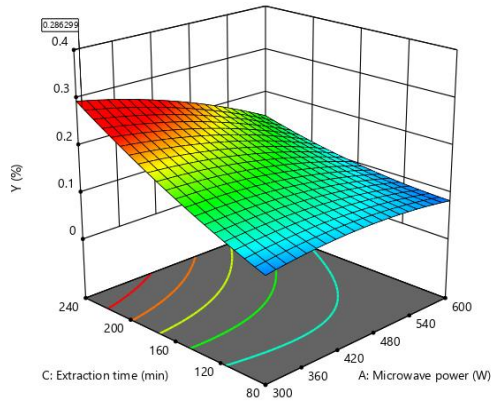
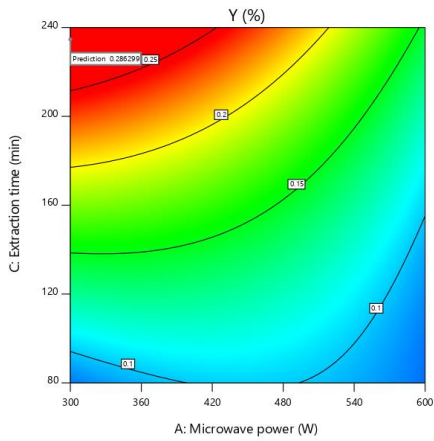


Gambar 4.33 Grafik Normal *Probability* dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

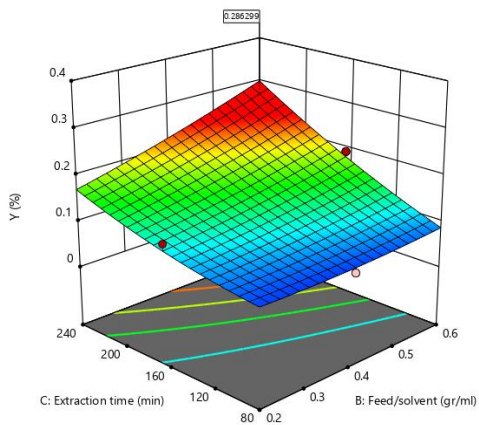
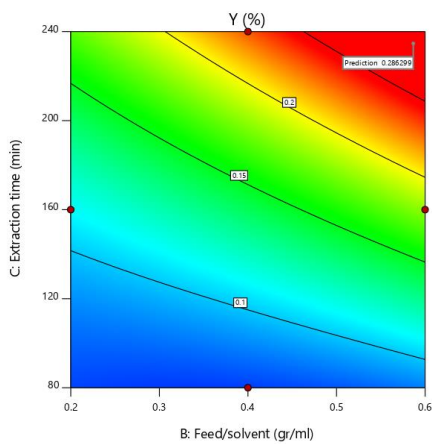
Keberadaan parameter bentuk persamaan model yang bersifat signifikan terhadap variabel respon (*yield*) dapat dilihat dari pengaruh perubahan variabel tersebut terhadap perubahan *yield* yang terjadi pada plot kontur dua dimensi dan tiga dimensi dalam **Gambar 4.34**. Berdasarkan gradasi warna dalam kontur tersebut terlihat bahwa pada kondisi konstan *extraction time*, *yield* tinggi akan dihasilkan pada kondisi *F/S ratio* tinggi dengan *microwave power* yang rendah (Gambar 4.34a), sedangkan penggunaan daya yang tinggi justru dapat mengurangi *yield* ekstraksi. Sementara pada kondisi konstan *F/S ratio* (Gambar 4.34b), juga menunjukkan pola yang sama yaitu perolehan *yield* tinggi adalah pada penggunaan *extraction time* yang lebih lama dan *microwave power* yang rendah. Selain itu dari gambar tersebut juga terlihat perubahan *yield* yang signifikan akibat perubahan *extraction time* pada *microwave power* rendah. Adapun pada kondisi *microwave power* konstan (Gambar 4.34c), terlihat bahwa *yield* yang tinggi akan diperoleh pada kondisi *F/S ratio* tinggi pada batas level desain yang telah ditentukan.



(a)



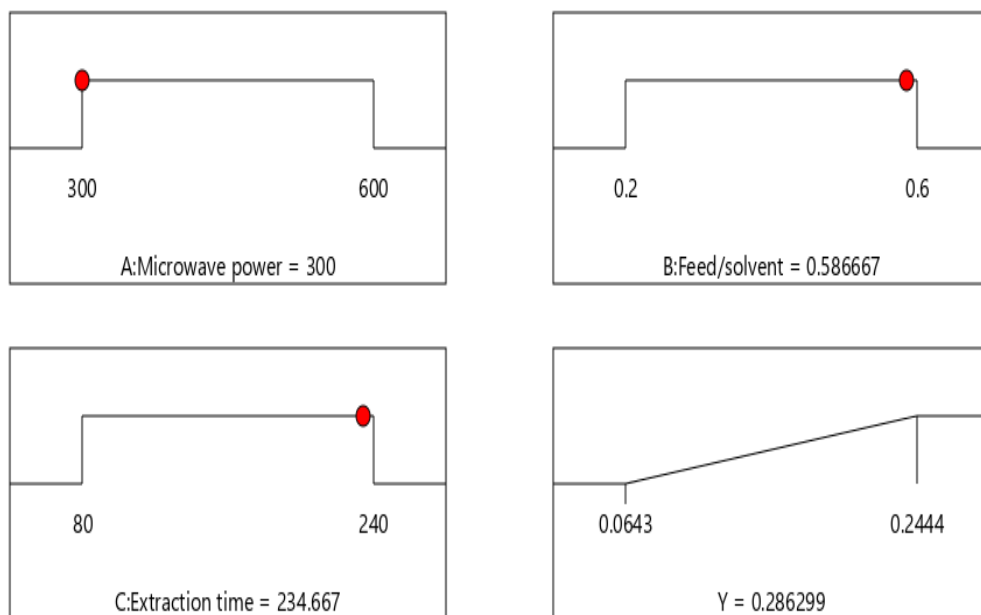
(b)



(c)

Gambar 4.34 Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan *Extraction Time* (a), *F/S Ratio* (b) dan *Microwave Power* (c)

Sementara itu, hasil optimasi kondisi operasi untuk ekstraksi minyak lada hitam menggunakan metode MHD dari bahan berukuran utuh menghasilkan kondisi operasi untuk mendapatkan *yield* tinggi seperti pada **Gambar 4.35**. Kondisi tersebut merupakan salah satu solusi dari 100 solusi yang diberikan pada *software Design Expert* untuk nilai *critical point* Persamaan (4.4) dengan nilai *desirability* adalah satu. Kondisi tersebut dikonfirmasi dengan eksperimen pada kondisi yang mendekati kondisi model yaitu pada kondisi *microwave power* 300 W, *F/S ratio* 0,6 gr/ml dan *extraction time* 240 menit. Hasil eksperimen memperoleh *yield actual* sebesar 0,2823%. Dengan demikian terdapat selisih sebesar 0,004 antara *yield actual* dengan *yield predicted*.



Gambar 4.35 Grafik *Ramp* dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* Menggunakan Bahan Berukuran Utuh

4.4.4 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

Pemodelan BBD tiga faktor pada tiga level (data desain pada Tabel 3.4) untuk proses ekstraksi minyak lada hitam metode SFME dari bahan utuh dilakukan

dengan jumlah 17 *run* termasuk 5 *center points*. Hasil kombinasi matriks tersebut ditampilkan pada **Tabel 4.12** dalam bentuk *coded* dan *uncoded* disertai data *yield actual* dan *yield predicted* masing-masing kombinasi. Data pada tabel tersebut juga menunjukkan nilai *residual* absolut antara *yield actual* dan *predicted* pada *range* 0,0004 – 0,1040. Berbeda dengan model BBD pada sub-bab sebelumnya, nilai *yield predicted* pada kondisi ekstraksi ini dihitung berdasarkan *fitting* terhadap model linear pada *software Design Expert*. Hal ini disebabkan karena *fitting* terhadap model kuadratik menghasilkan model yang tidak signifikan atau *p-value* >0,05. Perlu diketahui bahwa pada *response surface methodology*, pendekatan model regresi adalah model polinomial dengan tingkatan yang paling tinggi dan tentunya bersifat signifikan. Berdasarkan rangkuman *fitting* model pada **Tabel 4.13** terlihat bahwa model polinomial tertinggi yaitu model *cubic* baik dari segi *sequential model sum of squares* maupun dari *lack of fit test* menunjukkan hasil yang *aliased*. Artinya model *cubic* tersebut eror dalam memprediksi eksperimen. Sementara itu, model 2FI dan *quadratic* memang tidak diberi keterangan *aliased* pada tabel tersebut, tetapi kedua model dianggap tidak dapat menggambarkan eksperimen karena *p-value* model tersebut tidak signifikan. Selain itu, pernyataan tersebut juga didukung oleh data pada **Tabel 4.14** yang menunjukkan nilai R_{pre}^2 yang buruk untuk model 2FI yaitu bernilai minus, dan adanya selisih antara nilai R_{adj}^2 dan R_{pre}^2 yang lebih dari 0,2 untuk model *quadratic*. Sedangkan model linear dari segi *sequential model sum of squares* maupun dari *lack of fit test* menunjukkan nilai *p-value* yang memenuhi yaitu sebesar 0,021 dan 0,9076 secara berurutan. Selain itu, nilai R_{pre}^2 model linear juga sesuai dengan yang diharapkan yaitu mendekati nilai R_{adj}^2 dengan selisih sebesar 0,1325 atau tidak lebih dari 0,2. Walaupun memang nilai ketiga koefisien determinasi model tersebut tidak mendekati satu, namun nilai satu sama lain saling berdekatan atau memenuhi kriteria yang diharapkan. Dengan demikian model linear lebih layak dalam menggambarkan proses ekstraksi. Adapun persamaan model yang diperoleh dapat dilihat pada **Persamaan (4.5)**.

Tabel 4.12 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| No | Coded | | | Un-coded | | | Yield (%) | | |
|----|-------|----|----|---------------------|------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------|
| | A | B | C | Microwave power (W) | F/D ratio (g/ml) | Extraction time (min) | Actual | Predicted | Residual |
| 1 | -1 | 0 | -1 | 300 | 0,08 | 40 | 0,0798 | 0,0623 | 0,0175 |
| 2 | -1 | 1 | 1 | 300 | 0,12 | 80 | 0,1304 | 0,1400 | -0,0096 |
| 3 | -1 | 0 | 1 | 300 | 0,08 | 120 | 0,1974 | 0,1590 | 0,0384 |
| 4 | -1 | -1 | 0 | 300 | 0,04 | 80 | 0,0453 | 0,0813 | -0,0360 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 0,0674 | 0,0955 | -0,0281 |
| 6 | 0 | 1 | 1 | 450 | 0,12 | 120 | 0,1546 | 0,1732 | -0,0186 |
| 7 | 0 | 1 | -1 | 450 | 0,12 | 40 | 0,0408 | 0,0765 | -0,0357 |
| 8 | 0 | -1 | -1 | 450 | 0,04 | 40 | 0,0263 | 0,0178 | 0,0085 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 0,0827 | 0,0955 | -0,0128 |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 0,1995 | 0,0955 | 0,1040 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 0,1504 | 0,0955 | 0,0549 |
| 12 | 0 | -1 | 1 | 450 | 0,04 | 120 | 0,0535 | 0,1145 | -0,0610 |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 450 | 0,08 | 80 | 0,0635 | 0,0955 | -0,0320 |
| 14 | 1 | -1 | 0 | 600 | 0,04 | 80 | 0,053 | 0,0510 | 0,0020 |
| 15 | 1 | 0 | -1 | 600 | 0,08 | 40 | 0,0316 | 0,0320 | -0,0004 |
| 16 | 1 | 0 | 1 | 600 | 0,08 | 120 | 0,1599 | 0,1287 | 0,0312 |
| 17 | 1 | 1 | 0 | 600 | 0,12 | 80 | 0,0873 | 0,1097 | -0,0224 |

Tabel 4.13 *Fit Summary* dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | |
|---|----------------|----|-------------|---------|---------|------------------|
| <i>Sequential Model Sum of Squares [Type I]</i> | | | | | | |
| Mean vs Total | 0,155 | 1 | 0,155 | | | |
| Linear vs Mean | 0,0274 | 3 | 0,0091 | 4,6 | 0,021 | <i>Suggested</i> |
| 2FI vs Linear | 0,0025 | 3 | 0,0008 | 0,3643 | 0,7803 | |
| Quadratic vs 2FI | 0,0073 | 3 | 0,0024 | 1,06 | 0,4236 | |
| Cubic vs Quadratic | 0,0017 | 3 | 0,0006 | 0,1576 | 0,9195 | <i>Aliased</i> |
| Residual | 0,0143 | 4 | 0,0036 | | | |
| Total | 0,2083 | 17 | 0,0123 | | | |
| <i>Lack of Fit Tests</i> | | | | | | |
| Linear | 0,0115 | 9 | 0,0013 | 0,358 | 0,9076 | <i>Suggested</i> |
| 2FI | 0,009 | 6 | 0,0015 | 0,4184 | 0,837 | |
| Quadratic | 0,0017 | 3 | 0,0006 | 0,1576 | 0,9195 | |
| Cubic | 0 | 0 | | | | <i>Aliased</i> |
| Pure Error | 0,0143 | 4 | 0,0036 | | | |

Tabel 4.14 Ringkasan Statistika Model dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Standard Deviation | R ² | R _{adj} ² | R _{Pred} ² | PRESS | |
|-----------|--------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|--------|------------------|
| Linear | 0,0446 | 0,5148 | 0,4028 | 0,2703 | 0,0389 | <i>Suggested</i> |
| 2FI | 0,0483 | 0,5626 | 0,3002 | -0,0586 | 0,0564 | |
| Quadratic | 0,0478 | 0,6995 | 0,3131 | 0,0719 | 0,0495 | |
| Cubic | 0,0599 | 0,7313 | -0,0749 | | * | <i>Aliased</i> |

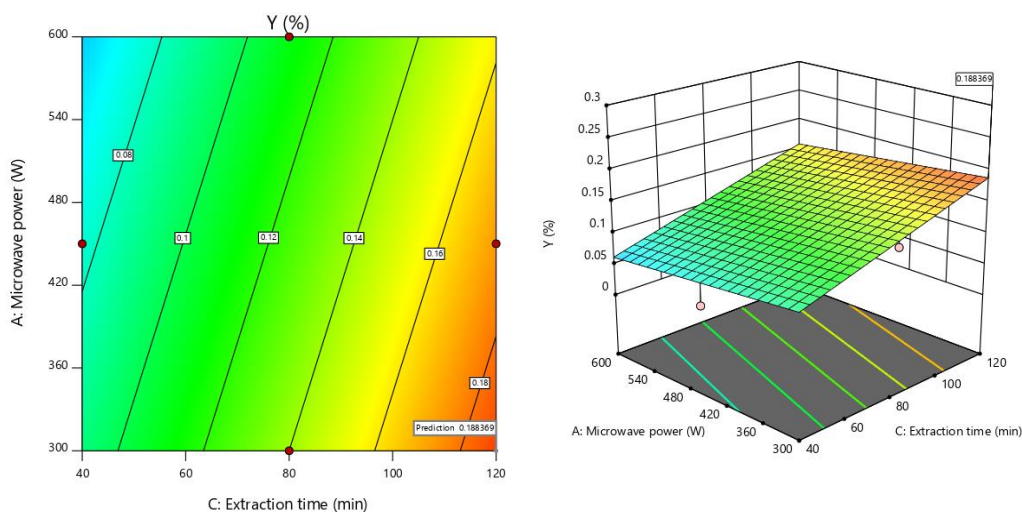
$$Y = 0,095494 - 0,015138 A + 0,029375 B + 0,048363 C \quad (4.5)$$

Ditinjau dari hasil ANOVA model linear tersebut, sebagaimana pada **Tabel 4.15**, menunjukkan bahwa bentuk parameter model yang berperan penting dalam perubahan *yield* ekstraksi minyak lada hitam dengan metode SFME dari

bahan utuh adalah *extraction time* (C) dengan nilai *p-value* sebesar 0,0090. Hal tersebut juga dapat dilihat pada plot kontur dalam **Gambar 4.36** pada kondisi konstan *F/D ratio*, yang menunjukkan gradasi warna yang signifikan pada perubahan *extraction time*. Berdasarkan gambar tersebut juga terlihat bahwa *yield* yang tinggi akan diperoleh pada kondisi *extraction time* level rendah dengan *extraction time* yang lebih lama pada *range* parameter desain yang telah ditentukan (lihat Tabel 3.4).

Tabel 4.15 *Analysis of Variance* dari Model Linear pada Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | Source |
|--------|----------------|----|-------------|---------|---------|--------------------|
| Model | 0,03 | 3 | 0,0091 | 4,60 | 0,0210 | <i>Significant</i> |
| A | 0,00 | 1 | 0,0018 | 0,92 | 0,3547 | |
| B | 0,01 | 1 | 0,0069 | 3,47 | 0,0853 | |
| C | 0,02 | 1 | 0,0187 | 9,40 | 0,0090 | |



Gambar 4.36 Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Utuh, Konstan *F/D ratio*

4.4.5 Pemodelan *Response Surface Methodology* dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk

Model *response surface methodology* BBD pada tiga-faktor dan tiga-level dengan data desain yang terdapat pada Tabel 3.5 diaplikasikan pada pemodelan proses ekstraksi minyak lada hitam menggunakan metode SFME dari bahan berukuran serbuk. Jumlah kombinasi matriks yang dipilih adalah 15 *run*, 12 diantaranya adalah faktorial dan 3 *center points*. Pemodelan tersebut menghasilkan persamaan *full-quadratic* seperti pada **Persamaan (4.6)**.

$$Y = 1,0705 - 0,13125 A + 0,420562 B + 0,244613 C - 0,233 AB \\ - 0,00905 AC + 0,091475 BC + 0,136838 A^2 + 0,081813 B^2 \\ + 0,206312 C^2 \quad (4.6)$$

Perhitungan *yield predicted* dengan menggunakan persamaan tersebut menghasilkan *residual* absolut pada *range* 0,0010 - 0,1720 dari *yield actual* untuk data kombinasi matriks desain dalam bentuk *coded* dan *uncoded* yang dimuat pada **Tabel 4.16**. Kelayakan model tersebut ditinjau dari hasil ANOVA pada **Tabel 4.17**. Data pada tabel tersebut menunjukkan bahwa model bersifat signifikan dengan nilai *p-value* sebesar 0,0013. Artinya hanya terdapat 0,13% kemungkinan terjadinya *F-value* sebesar 24,09 akibat *noise*. Signifikansi model tersebut disumbang oleh parameter bentuk linier *microwave power* (A), *F/D ratio* (B), *extraction time* (C) dan bentuk kuadrat dari *extraction time* (C^2). Kesesuaian model terhadap eksperimen juga ditunjukkan dari nilai *lack of fit* yang *insignifikan*, mengindikasikan bahwa selisih antara model dengan eksperimen adalah murni karena eror. Selain itu nilai ketiga koefisien determinasi yaitu *performing coefficient of determination* (R^2), *adjusted coefficient of determination* (R^2_{adj}) dan *predicted coefficient of determination* (R^2_{pre}) juga menunjukkan kriteria yang diharapkan. Dimana R^2 dan R^2_{adj} memiliki nilai yang mendekati satu yaitu sebesar 0,9775 dan 0,9369 secara berurutan, sementara nilai R^2_{pre} memiliki nilai yang lebih rendah dengan selisih yang tidak lebih dari 0,2 dari nilai R^2_{adj} yaitu sebesar 0,9005. Nilai *adequate precision* juga menunjukkan angka yang lebih besar dari 4 dan nilai

coefficient of variation yang rendah juga menunjukkan bahwa model dapat mengarahkan ruang desain.

Tabel 4.16 Hasil Matriks dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk

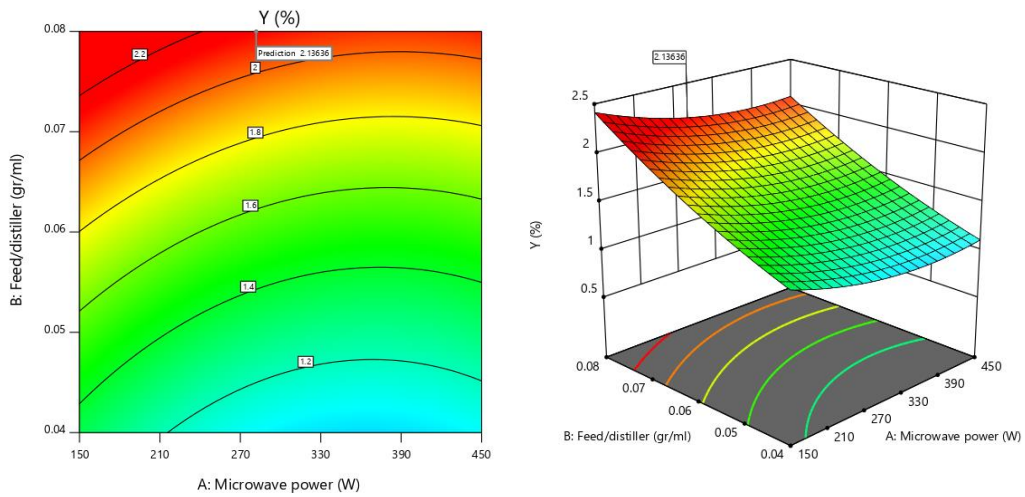
| No | Coded | | | Un-coded | | | Yield (%) | | |
|----|-------|----|----|---------------------|------------------|-----------------------|-----------|-----------|----------|
| | A | B | C | Microwave power (W) | F/D ratio (g/ml) | Extraction time (min) | Actual | Predicted | Residual |
| 1 | -1 | -1 | 0 | 150 | 0,04 | 120 | 0,9507 | 0,9765 | -0,0258 |
| 2 | -1 | 1 | 0 | 150 | 0,08 | 120 | 1,8436 | 1,8643 | -0,0207 |
| 3 | -1 | 0 | 1 | 150 | 0,06 | 180 | 1,7996 | 1,7986 | 0,0010 |
| 4 | -1 | 0 | -1 | 150 | 0,06 | 60 | 1,3367 | 1,2912 | 0,0455 |
| 5 | 0 | -1 | 1 | 300 | 0,04 | 180 | 1,116 | 1,0912 | 0,0248 |
| 6 | 0 | 0 | 0 | 300 | 0,06 | 120 | 1,1646 | 1,0705 | 0,0941 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 300 | 0,06 | 120 | 0,8985 | 1,0705 | -0,1720 |
| 8 | 0 | -1 | -1 | 300 | 0,04 | 60 | 0,7653 | 0,7849 | -0,0196 |
| 9 | 0 | 1 | -1 | 300 | 0,08 | 60 | 1,4183 | 1,4431 | -0,0248 |
| 10 | 0 | 1 | 1 | 300 | 0,08 | 180 | 2,1349 | 2,1153 | 0,0196 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 300 | 0,06 | 120 | 1,1484 | 1,0705 | 0,0779 |
| 12 | 1 | -1 | 0 | 450 | 0,04 | 120 | 0,7813 | 0,7606 | 0,0207 |
| 13 | 1 | 1 | 0 | 450 | 0,08 | 120 | 1,581 | 1,5552 | 0,0258 |
| 14 | 1 | 0 | 1 | 450 | 0,06 | 180 | 1,4725 | 1,5180 | -0,0455 |
| 15 | 1 | 0 | -1 | 450 | 0,06 | 60 | 1,0458 | 1,0468 | -0,0010 |

Tabel 4.17 *Analysis of Variance* dari Desain Box-Behnken untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk

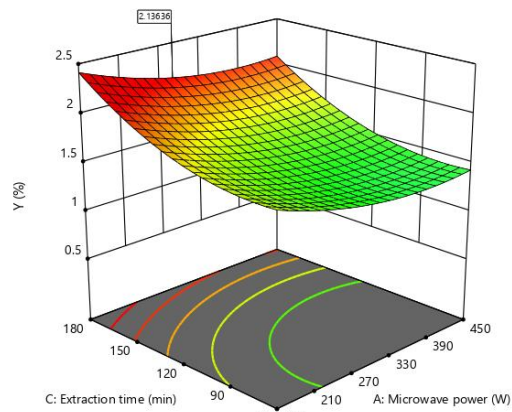
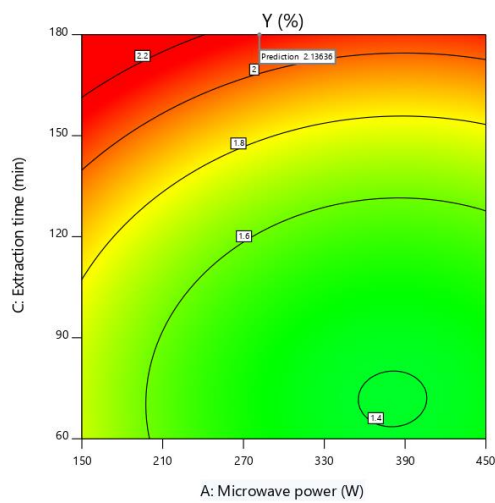
| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | p-value | |
|--|----------------|----|-------------|---------|----------|----------------------|
| Model | 2,29 | 9 | 0,2546 | 24,09 | 0,0013 | <i>Significant</i> |
| A | 0,14 | 1 | 0,1378 | 13,04 | 0,0154 | |
| B | 1,41 | 1 | 1,4100 | 133,91 | < 0,0001 | |
| C | 0,48 | 1 | 0,4787 | 45,30 | 0,0011 | |
| AB | 0,00 | 1 | 0,0022 | 0,21 | 0,6693 | |
| AC | 0,00 | 1 | 0,0003 | 0,03 | 0,8671 | |
| BC | 0,03 | 1 | 0,0335 | 3,17 | 0,1352 | |
| A ² | 0,07 | 1 | 0,0691 | 6,54 | 0,0508 | |
| B ² | 0,02 | 1 | 0,0247 | 2,34 | 0,1867 | |
| C ² | 0,16 | 1 | 0,1572 | 14,87 | 0,0119 | |
| Residual | 0,0528 | 5 | 0,0106 | | | |
| Lack of Fit | 0,0083 | 3 | 0,0028 | 0,1247 | 0,9374 | <i>Insignificant</i> |
| Pure Error | 0,0445 | 2 | 0,0223 | | | |
| Cor Total | 2,34 | 14 | | | | |
| R ² = 0,9775; R ² _{adj} = 0,9369; R ² _{pre} = 0,9005; Adequate Precision = 16,14; C.V.= 7,92% | | | | | | |

Plot kontur yang dihasilkan berdasarkan persamaan model ekstraksi minyak lada hitam menggunakan metode SFME dari bahan berukuran serbuk menunjukkan perubahan *yield* akibat perubahan dua bentuk parameter persamaan pada kondisi konstan parameter yang lain. Plot kontur pada proses tersebut dapat

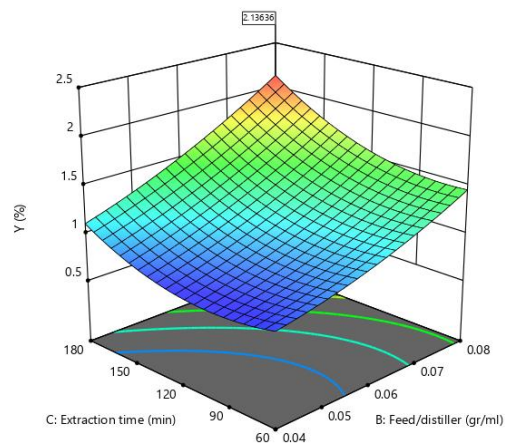
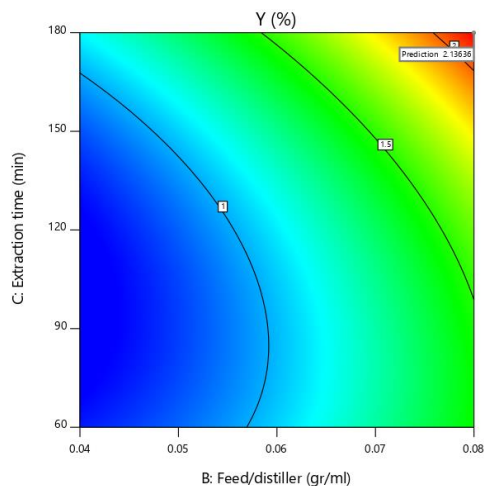
dilihat pada **Gambar 4.37**. Pada kondisi konstan *extraction time* sebesar 179,981 menit (Gambar 4.37a) terlihat bahwa *yield* tinggi yang ditandai dengan kontur berwarna merah diperoleh pada kondisi *F/D ratio* tinggi. Sementara pada kondisi konstan *F/D ratio* sebesar 0,08 gr/ml (Gambar 4.37b) menunjukkan bahwa perubahan *microwave power* pada *extraction time* dibawah 120 menit tidak menunjukkan perubahan *yield* yang signifikan dan belum mencapai *yield* tinggi. Perolehan *yield* tinggi berdasarkan kontur tersebut adalah pada *extraction time* ± 150 menit. Kemudian, plot kontur ketiga pada kondisi konstan *microwave power* sebesar 281,84 W (Gambar 4.37c) menunjukkan bahwa perolehan *yield* yang tinggi adalah pada kondisi level tinggi *extraction time* dan *F/D ratio* sesuai level yang telah ditetapkan diawal pemodelan.



(a)



(b)

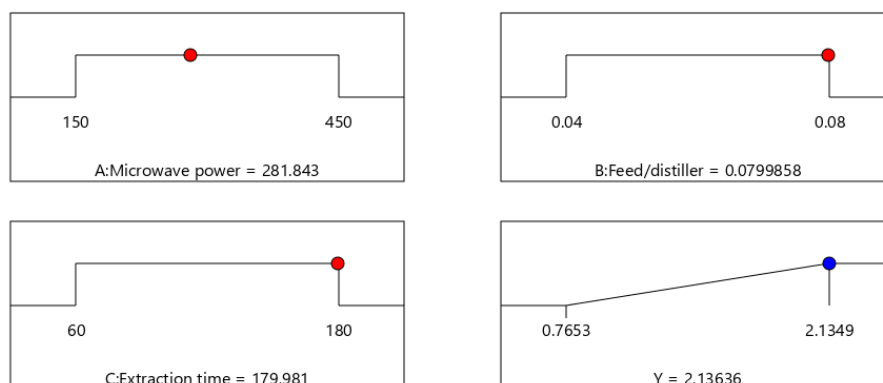


(c)

Gambar 4.37 Grafik Dua-dimensi dan Tiga-dimensi dari Model BBD untuk Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* pada Kondisi Bahan Berukuran Serbuk, Konstan *Extraction Time* (a), *F/D Ratio* (b) dan *Microwave Power* (c)

Selain dapat mengetahui interaksi antara parameter terhadap variabel respon dalam plot kontur yang telah dijelaskan, pemodelan proses dengan *response surface methodology* juga dapat digunakan untuk memprediksi kondisi proses dengan *yield* tertinggi. Adapun kondisi tersebut untuk ekstraksi minyak lada hitam dari bahan berukuran serbuk dengan metode SFME berdasarkan model BBD pada ruang desain yang telah ditetapkan (lihat Tabel 3.5) adalah pada kondisi

sebagaimana dimuat pada grafik *ramp* dalam **Gambar 4.38**. Kondisi tersebut dibandingkan dengan hasil eksperimen pada nilai variabel yang mendekati yaitu pada *microwave power* sebesar 300 W, *F/D ratio* sebesar 0,08 gr/ml dan *extraction time* sebesar 180 menit. Eksperimen tersebut memperoleh nilai *yield actual* sebesar 2,1349%. Nilai tersebut mendekati nilai *yield predicted* dengan selisih 0,0015.



Gambar 4.38 Grafik *Ramp* dari Proses Ekstraksi Minyak Lada Hitam dengan Metode *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* Menggunakan Bahan Berukuran Serbuk

4.5 Analisa Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Produk minyak andaliman dan lada hasil proses ekstraksi pada penelitian ini dianalisa berdasarkan sifat fisik dan kimia yaitu melalui analisa densitas, kelarutan dalam alkohol, dan analisa komponen. Hasil analisa pada penelitian ini akan dibandingkan dengan penelitian sebelumnya dan atau dengan spesifikasi produk pasar. Namun, perbandingan dengan spesifikasi produk pasar tidak dapat dilakukan terhadap minyak andaliman karena minyak andaliman sendiri belum tersedia di pasaran.

4.5.1 Analisa Komponen Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Analisa komponen minyak atsiri dilakukan dengan menggunakan *gas chromatography mass spectrometry* (GC-MS). Analisa ini merupakan kombinasi dari dua teknik analisa yaitu *gas chromatography* (GC), yang berperan dalam memisahkan fraksi-fraksi komponen sampel menjadi bentuk *pulses* kimia murni, dan *mass spectrometry* (MS), yang berperan mengidentifikasi dan menguantifikasi *pulses* tersebut (Hussain dan Maqbool, 2014). Hasil analisa GC-MS tersebut ditampilkan dalam bentuk *retention time* untuk mencapai *peak* pada grafik antara *abundance* terhadap waktu. Data *retention time* tersebut diverifikasi dengan membandingkan data *spectral* dalam perpustakaan Wiley atau dikenal dengan istilah *similarity search* dimana hasilnya akan ditampilkan dalam bentuk persentase *quality* komponen target. Sebagai catatan, apabila hasil *similarity* menunjukkan persentase *quality* yang kurang dari 90% (<90%), maka senyawa tersebut akan diidentifikasi sebagai *unknown* artinya terdapat kemungkinan *peak* merujuk pada senyawa lain yang tidak terdaftar dalam perpustakaan yang dimiliki. Selain itu dari hasil analisa GC-MS juga dapat diketahui kandungan minyak atsiri dan kadar komponen tersebut dalam bentuk % area.

4.5.1.1 Analisa Komponen Minyak Andaliman

Hasil analisa GC-MS komponen produk ekstraksi biji andaliman dapat dilihat pada **Tabel 4.18**. Berdasarkan data pada tabel tersebut terlihat bahwa senyawa yang terdapat dalam sampel didominasi oleh senyawa *monoterpenes* diikuti oleh senyawa *oxygenated* dan *sesquiterpenes*. Hal tersebut berlaku untuk minyak andaliman baik hasil ekstraksi menggunakan metode MHD maupun SFME. Hal ini menunjukkan bahwa produk ekstraksi biji andaliman pada penelitian ini dapat disebut sebagai minyak atsiri, minyak *ethereal* ataupun *essential* yaitu istilah yang merujuk pada minyak yang mengandung komponen aktif *terpenoid* atau *terpene*, yaitu suatu senyawa yang mudah menguap dan mengeluarkan aroma yang khas pada suhu kamar (Yuliana dan Satu, 2012). Data pada Tabel 4.18 juga menunjukkan adanya perbedaan komponen minyak andaliman hasil ekstraksi dengan metode MHD dan SFME. Dimana minyak andaliman hasil ekstraksi

menggunakan metode MHD mengandung 20 komponen, termasuk 7 komponen diantaranya diidentifikasi sebagai *unknown* dan komponen utama diantaranya adalah *dl-limonene* (52,33%), *geranyl acetate* (25,1%), *carvone* (3,61%) dan *citronella* (3,2%). Sedangkan minyak andaliman hasil ekstraksi menggunakan metode SFME mengandung 27 komponen, diantaranya termasuk 12 *unknown* dan komponen utama yang terdiri dari *dl-limonene* (48,02%), *geranyl acetate* (18,05%), *carvone* (7,6%), dan *(R)-(+)-citronellal* (2,9%).

Berbeda dengan hasil penelitian ini, pada penelitian sebelumnya yaitu penelitian oleh (Meutia dkk., 2015) yang mengevaluasi pengaruh suhu pada komponen volatil ekstrak andaliman dari proses ekstraksi dengan metode maserasi menggunakan pelarut campuran etil asetat dan etanol selama 4 jam, menghasilkan ekstrak andaliman yang didominasi oleh senyawa *geranyl acetate* (47,40% pada suhu ruangan dan 11,67% pada suhu 40°C) dan senyawa *citronellol* (15,21% pada suhu ruangan dan 21,63% pada suhu 40°C). Selain itu, data perbandingan komponen utama dalam sampel minyak andaliman hasil ekstraksi pada empat kondisi yang berbeda sebagaimana dalam **Tabel 4.19**, juga menunjukkan bahwa satu-satunya komponen utama yang terdapat pada semua sampel adalah *geranyl acetate*. Sedangkan senyawa *dl-limonene*, yang merupakan kandungan paling utama dalam sampel pada penelitian ini, diidentifikasi sebagai senyawa *d-limonene* dengan kadar 5,93% pada ekstraksi dengan suhu ruang, namun pada suhu 40°C senyawa *limonene* tidak diidentifikasi. Berkenaan dengan data tersebut, maka dapat dikatakan bahwa metode ekstraksi minyak andaliman dengan *microwave* pada penelitian ini bersifat selektif terhadap senyawa *dl-limonene*. Perlu diketahui bahwa baik *dl-limonene* maupun *d-limonene* adalah bagian dari senyawa *limonene* yang dibedakan oleh kemampuan memutar bidang polarisasi. Dimana *d (dexter)* adalah penamaan apabila senyawa tersebut dapat memutar bidang polarisasi ke kanan, dan apabila memutar bidang polarisasi ke kiri disebut dinamakan *l (levosa)* (Wardiyah, 2016).

Tabel 4.18 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Andaliman Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* Menggunakan Bahan Berukuran Utuh

| No | Component | MHD | | | SFME | | | Group of |
|----|-----------------------------------|-------|--------|------|-------|--------|------|----------|
| | | RT | % Area | Qual | RT | % Area | Qual | |
| 1 | α -Pinene | 2,29 | 1,57 | 96 | - | - | - | M |
| 2 | β -Pinene | - | - | - | 2,84 | 0,32 | 94 | M |
| 3 | Sabinene | 2,84 | 0,2 | 95 | - | - | - | M |
| 4 | β -Myrcene | 3,23 | 0,32 | 91 | 3,22 | 0,546 | 62* | M |
| 5 | dL-Limonene | 4,29 | 52,33 | 99 | 4,31 | 48,02 | 99 | M |
| 6 | d-(+)-Limonene | - | - | - | 2,3 | 1,87 | 96 | M |
| 7 | (Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-Octatriene | 4,72 | 0,28 | 92 | - | - | - | M |
| 8 | cis-p-Menth-2,8-dienol | 7,1 | 1,51 | 91 | - | - | - | O |
| 9 | (R)-(+)-Citronellal | - | - | - | 7,46 | 2,9 | 94 | O |
| 10 | Citronella | 7,44 | 3,2 | 96 | - | - | - | O |
| 11 | Carvone | 9,07 | 3,61 | 97 | 9,13 | 7,6 | 94 | O |
| 12 | Dihydrocarvone | - | - | - | 8,2 | 2,45 | 74* | |
| 13 | trans-Carveol | 9,44 | 0,32 | 90 | - | - | - | O |
| 14 | trans-(+)-Carveol | - | - | - | 9,45 | 0,65 | 92 | O |
| 15 | Citronellol acetate | 10,85 | 1,42 | 91 | - | - | - | O |
| 16 | Geranyl acetate | 11,42 | 25,1 | 91 | 11,42 | 18,05 | 91 | O |
| 17 | trans-Geraniol | - | - | - | 12,39 | 0,27 | 92 | O |
| 18 | trans-Caryophyllene | 11,55 | 1,08 | 96 | 11,56 | 0,97 | 96 | S |
| 19 | Caryophyllene oxide | - | - | - | 13,58 | 0,72 | 95 | O |

| | | | | | | | | |
|----|---|-------|------|-----|-------|------|-----|---|
| 20 | β -Selinene | - | - | - | 12,03 | 0,11 | 95 | S |
| 21 | (+) spathulenol | 13,8 | 1,64 | 93 | 13,8 | 1,82 | 99 | O |
| 22 | Limonene oxide | - | - | - | 6,98 | 1,75 | 91 | O |
| 23 | cis-Limonene oxide | 6,84 | 2,32 | 76* | - | - | - | |
| 24 | trans-Limonene oxide | 6,96 | 1,24 | 86* | - | - | - | |
| 25 | 2-Decyne | 7,95 | 0,42 | 50* | - | - | - | |
| 26 | (1S-trans)-2,2,3-trimethyl-4-methylene-Cyclopentanecarboxaldehyde | 8,2 | 1,46 | 42* | - | - | - | |
| 27 | (E)-(CAS)-ethyl (1,2,2-trimethylpropylidene)-Cyclopropane | 9,63 | 1,12 | 55* | - | - | - | |
| 28 | 3-Ethylidenecycloheptene | 13,58 | 0,54 | 87* | - | - | - | |
| 29 | Amorphane | 15,64 | 0,32 | 68* | - | - | - | |
| 30 | α -D2-Isonicotinic acid | - | - | - | 4,73 | 0,05 | 64* | |
| 31 | N-sulfinyl-Benzamine | - | - | - | 6,42 | 0,22 | 52* | |
| 32 | trans-1-methyl-4-(1-methylethenyl)-2-Cyclohexan-1-ol | - | - | - | 6,86 | 3,58 | 86* | |
| 33 | trans-1-methyl-4-(1-methylethenyl)-1-Cyclohexen-1-ol | - | - | - | 7,12 | 2,39 | 95 | O |
| 34 | 1,8-menthadien-4-ol | - | - | - | 7,93 | 0,77 | 53* | |
| 35 | 3-Hexyne | - | - | - | 9,63 | 2,61 | 41* | |
| 36 | Z-Citral | - | - | - | 10,1 | 0,24 | 87* | |
| 37 | (E)-methyl ester-3,5,9-trimethyl-2,8-Decadienoic | - | - | - | 10,43 | 0,15 | 59* | |
| 38 | cis-2,6-dimethyl-2,6-octadiene | - | - | - | 10,86 | 0,96 | 93 | M |
| 39 | [4,3,1] dec-1-ene-Bicyclo | - | - | - | 12,72 | 0,27 | 44* | |
| 40 | Valencene | - | - | - | 14,69 | 0,46 | 70* | |
| 41 | 1,3,3-Trimethyl-2-hydroxymethyl-3,3- | - | - | - | 16,52 | 0,29 | 86* | |

| | | | | | | | |
|--------------------|---|------|--|--------|--|--|--|
| | dimethyl-4-(3-methylbut-2-enyl)-cyclohexane | | | | | | |
| Monoterpenes (M) | | 54,7 | | 51,17 | | | |
| Sesquiterpenes (S) | | 1,08 | | 1,08 | | | |
| Oxygenated (O) | | 36,8 | | 36,15 | | | |
| Unknown* | | 7,42 | | 11,636 | | | |
| *QUAL < 90 % | | | | | | | |

Tabel 4.19 Perbandingan Komponen Utama Minyak Andaliman pada Penelitian ini dengan Penelitian Terdahulu

| Komponen | % Area | | | |
|---------------------------|----------------|-------|-------------------------------------|-----------|
| | Penelitian ini | | Metode Maserasi (Meutia dkk., 2015) | |
| | MHD | SFME | Suhu Ruang | Suhu 40°C |
| dL-Limonene | 52,33 | 48,02 | - | - |
| Geranyl acetate | 25,1 | 18,05 | 47,40 | 11,67 |
| Carvone | 3,61 | 7,6 | - | - |
| Citronella | 3,21 | - | - | - |
| R-(+)-Citronellal | - | 2,9 | 4,35 | - |
| Citronellol | - | - | 15,21 | 21,63 |
| Acetic acid, buthyl ester | - | - | 7,93 | 2,48 |
| D-limonene | - | - | 5,93 | - |
| dl-6-Methyl-5-hepten-2-ol | - | - | 3,87 | 15,81 |
| 5-hepten-2-one, 6 methyl | - | - | 4,87 | 14,61 |
| Acetic acid | - | - | - | 10,67 |

4.5.1.2 Analisa Komponen Minyak Lada Hitam

Komponen minyak lada hitam hasil ekstraksi dengan metode MHD dan SFME dari bahan berukuran utuh ditampilkan pada **Tabel 4.20**. Hasil pada tabel tersebut menunjukkan bahwa senyawa yang terdapat pada sampel ekstraksi biji lada hitam hasil ekstraksi metode MHD didominasi oleh kelompok senyawa *monoterpenes* diikuti oleh senyawa *sesquiterpenes* dan *oxygenated*. Sedangkan minyak lada hitam dari hasil ekstraksi metode SFME didominasi oleh senyawa *sesquiterpenes* diikuti oleh senyawa *monoterpenes* dan *oxygenated*. Hal ini menunjukkan bahwa sampel minyak yang dihasilkan merupakan minyak atsiri yaitu minyak dengan kandungan senyawa *terpene* yang mudah menguap pada suhu kamar (Yuliana dan Satuhu, 2012). Perlu diketahui bahwa minyak atsiri sendiri berbeda dengan minyak nabati lainnya contohnya minyak kelapa karena kandungan minyak ini lebih didominasi oleh *fatty acid*.

Berdasarkan data pada tabel tersebut terlihat bahwa komponen utama minyak lada hitam dari proses ekstraksi MHD adalah *dl-limonene* (17,88%), *sabinene* (11,92%), *trans-caryophyllene* (8,77%) dan *3-carene* (7,46%). Senyawa lain yang juga termasuk komponen utama adalah senyawa pada *peak* dengan *retention time* 14,59 yaitu memiliki kadar 8,02%. Senyawa tersebut diidentifikasi sebagai *delta-cadinene* tetapi memiliki persentase *quality* dibawah 90% yaitu sebesar 86%. Artinya terdapat kemungkinan senyawa tersebut bukan senyawa *delta-cadinene*. Dari data pada kolom MHD pada tabel tersebut juga terlihat bahwa terdapat 34 komponen dalam sampel minyak lada hitam hasil proses metode tersebut termasuk 11 diantaranya dilaporkan sebagai senyawa *unknown*. Sedangkan sampel minyak lada hitam dari proses ekstraksi SFME mengandung 29 komponen, termasuk 6 diantaranya ditandai sebagai *unknown* dan lima komponen utama diantaranya *trans-caryophyllene* (18,06%), *dl-limonene* (11,55%), *sabinene* (9,46%), *copaene* (7,85%) dan *3-carene* (4,59%). Dengan demikian terlihat bahwa metode ekstraksi MHD pada lada hitam berukuran utuh lebih selektif terhadap senyawa *dl-limonene* sedangkan metode SFME lebih selektif terhadap senyawa *trans-caryophyllene*.

Sementara itu, hasil analisa GC-MS dari sampel minyak lada hitam pada ekstraksi bahan berukuran serbuk dengan metode SFME dapat dilihat pada **Tabel**

4.21. Data pada tabel tersebut menunjukkan terdapat 26 komponen dalam minyak lada hitam dengan 2 diantaranya dilaporkan sebagai *unknown*. Pada sampel minyak lada hitam ini, lima komponen paling dominan diidentifikasi sebagai senyawa *trans-caryophyllene* (17,98%), *sabinene* (17,41%), *delta-3-carene* (12,28%), *β -limonene* (11,71%) dan *α -Pinene* (6,12%). Bila dibandingkan dengan data komponen minyak lada hitam dari ekstraksi bahan berukuran utuh dengan metode yang sama (Tabel 4.20), terlihat bahwa sampel minyak lada hitam dengan metode yang sama yaitu SFME tetapi ukuran berbeda menghasilkan komponen paling utama yang sama yaitu senyawa *trans-caryophyllene* dengan nilai % area yang berdekatan. Sementara itu berbeda dengan sampel minyak lada hitam hasil ekstraksi dengan SFME pada penggunaan bahan baku berukuran utuh yang didominasi oleh senyawa *sesquiterpenes*, kandungan sampel minyak lada hitam dari proses dengan penggunaan bahan serbuk didominasi oleh senyawa *monoterpenes* diikuti oleh senyawa *sesquiterpenes* dan *oxygenated*.

Disisi lain perbandingan komponen minyak andaliman hasil ekstraksi pada penelitian ini dengan penelitian terdahulu dan juga spesifikasi pasar dapat dilihat pada **Tabel 4.22**. Dari data perbandingan penelitian ini dengan penelitian sebelumnya terlihat bahwa terdapat perbedaan komponen utama pada masing-masing sampel minyak lada hitam. Dimana pada penelitian sebelumnya dengan metode *supercritical fluida extraction* komponen utama adalah *β -caryophyllene* (12,43%), *caryophyllene oxide* (7,94%), *α -copaene* (6,83%), *limonene* (6,81%), dan *elemol* (6,39%) (Perakis, Louli dan Magoulas, 2005), sedangkan dengan metode *ultrasonic-microwave assisted extraction* dihasilkan komponen utama diantaranya adalah *delta-3-carene* (33,2%), *limonene* (19,2%), *caryophyllene* (13%), *β -pinene* (14,02%) dan *α -pinene* (8,6%). Secara umum senyawa-senyawa utama dalam penelitian terdahulu tersebut teridentifikasi dalam sampel minyak lada hitam pada penelitian ini walaupun memang beberapa diantaranya diidentifikasi dalam bentuk isomer kecuali senyawa *elemol*.

Sementara itu berdasarkan data pada Tabel 4.22 tersebut, dengan mengacu pada komponen-komponen utama dalam minyak lada hitam sebagaimana terdapat pada dua spesifikasi pasar yang berbeda yaitu ISO 3061:2008 dan spesifikasi produk dari PT Mignon, terlihat bahwa secara umum sampel pada penelitian ini

memenuhi spesifikasi tersebut. Dimana senyawa α -pinene dalam ketiga sampel hasil analisa pada penelitian ini berada pada *range* spesifikasi ISO dan PT Mignon, sementara senyawa β -pinene berada pada *range* spesifikasi ISO tetapi tidak untuk spesifikasi PT Mignon. Kemudian untuk senyawa kadar spesifikasi β -caryophyllene yang diidentifikasi sebagai senyawa *trans-caryophyllene* dalam sampel penelitian ini mendekati spesifikasi ISO tetapi memenuhi *range* spesifikasi produk PT Mignon. Perlu diketahui bahwa beberapa penelitian menyebutkan senyawa β -caryophyllene sebagai senyawa *trans-caryophyllene* (Soares dkk., 2013; Fidy dkk., 2016) dimana penamaan *trans* merujuk pada isomer geometri sedangkan β adalah merujuk pada penamaan posisi atom karbon substituen (Wardiyah, 2016). Sementara kadar senyawa 3-carene dari sampel MHD dan SFME ekstraksi bahan utuh berada dibawah *range* spesifikasi ISO tetapi kadar dalam sampel SFME ekstraksi bahan serbuk memenuhi *range* spesifikasi ISO, dimana dalam sampel ini senyawa tersebut diidentifikasi dalam bentuk *delta-3-carene* sebagaimana pada spesifikasi PT Mignon. Adapun kadar untuk golongan senyawa *limonene* pada sampel SFME baik dari ekstraksi bahan berukuran utuh maupun serbuk, yang teridentifikasi secara spesifik sebagai *dl-limonene* dan β -*limonene* secara berurutan, memenuhi spesifikasi ISO dan PT Mignon. Dari penjelasan tersebut menunjukkan bahwa secara khusus sampel tidak memenuhi semua spesifikasi masing-masing kadar komponen. Akan tetapi sekalipun demikian, pada dasarnya memang kebutuhan akan kadar komponen-komponen tersebut relatif terhadap produk turunan yang diinginkan pada pengolahan lanjutan dari minyak lada hitam tersebut.

Tabel 4.20 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Lada Hitam Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* Menggunakan Bahan Berukuran Utuh

| No | Component | MHD | | | SFME | | | Group of |
|----|------------------|-----|--------|------|------|--------|------|----------|
| | | RT | % Area | Qual | RT | % Area | Qual | |
| 1 | α -Pinene | 2,3 | 3,73 | 96 | 2,29 | 3,61 | 96 | M |
| 2 | β -Pinene | - | - | - | 3,21 | 0,71 | 91 | M |

| | | | | | | | | |
|----|-------------------------|---------------------|-------|------------|-------|-------|-----|---|
| 3 | 1-Phellandrene | - | - | - | 3,39 | 0,96 | 97 | M |
| 4 | Camphene | 2,45 | 0,15 | 90 | - | - | - | M |
| 5 | Sabinene | 2,92 | 11,92 | 94 | 2,85 | 9,46 | 96 | M |
| 6 | β -Myrcene | 3,24 | 1,29 | 95 | - | - | - | M |
| 7 | 3-Carene | 3,57 | 7,46 | 96 | 3,49 | 4,59 | 96 | M |
| 8 | α -Terpinolene | 3,69 & 5,74 | 1,07 | 95 & 97 | - | - | - | M |
| 9 | dL-Limonene | 4,15 | 17,88 | 98 | 3,97 | 11,55 | 97 | M |
| 10 | β -Ocimene Y | 4,68 | 0,12 | 97 | - | - | - | M |
| 11 | γ -Terpinene | 4,87 | 0,55 | 96 | 5,71 | 0,93 | 94 | M |
| 12 | cis-Sabinene hydrate | 5,22 | 0,25 | 87* | - | - | - | |
| 13 | Linalool L | 6,42 | 5,1 | 95 | 6,38 | 3,62 | 95 | O |
| 14 | cis-Sabinene hydrate | 6,85 | 0,4 | 55* | - | - | - | |
| 15 | cis-Sabinene hydrate | 6,94 | 0,22 | 51* | - | - | - | |
| 16 | 4-Terpineol | 7,9 | 4,14 | 94 | 7,88 | 1,36 | 87* | O |
| 17 | α -Terpinolene | 8,37 | 0,97 | 86* | - | - | - | |
| 18 | α -Terpinene | 10,46 | 0,98 | 96 | 12,86 | 0,59 | 95 | M |
| 19 | α -Cubebene | 10,63 & 10,98 | 2,15 | 91 & 97 | 10,62 | 0,4 | 93 | S |
| 20 | β -Elemene | 11,26 | 1,95 | 99 | - | - | - | S |
| 21 | α -Gurjunene | 11,41 | 0,37 | 99 | - | - | - | S |
| 22 | trans-Caryophyllene | 11,6 | 8,77 | 99 | 11,57 | 18,06 | 99 | S |
| 23 | α -Guaiene | 11,85 | 0,33 | 93 | 11,83 | 0,93 | 93 | S |
| 24 | α -Caryophyllene | 12 | 1,71 | 97 | 11,99 | 2,3 | 97 | S |

| | | | | | | | | |
|----|---|---------------------|------|------------|-------|------|-----|---|
| 25 | β -Selinene | 12,45 & 14,13 | 4,62 | 99 & 93 | - | - | - | S |
| 26 | α -Selinene | 12,58 | 2,66 | 97 | - | - | - | S |
| 27 | Hinesene | 12,67 | 1,16 | 94 | - | - | - | S |
| 28 | Hisene | - | - | - | 12,65 | 1,12 | 96 | S |
| 29 | delta-Cadinene | 12,86 & 12,95 | 2,57 | 92 & 98 | 12,93 | 1,8 | 99 | S |
| 30 | Aromadendrene VI | 13,44 | 1,9 | 90 | - | - | - | S |
| 31 | Allo-Aromadendrene | - | - | - | 12,42 | 4,08 | 98 | S |
| | | | | | 13,88 | 1,69 | 56* | |
| 32 | (3R-trans)-4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethynyl)-1-(1-methylethyl)-Cyclohexene | - | - | - | 10,45 | 1,56 | 96 | S |
| 33 | 4,5-dimethyl-11-methylenetricyclo [7,2,1,0(4,9)] dodecane | - | - | - | 12,55 | 2,85 | 91 | S |
| 34 | α -Copaene | - | - | - | 10,97 | 2,56 | 98 | S |
| 35 | Copaene | - | - | - | 14,66 | 7,85 | 93 | S |
| 36 | Caryophyllene oxide | 13,59 | 2,81 | 87* | - | - | - | |
| 37 | γ -Epoxy-elemene | 13,81 | 0,92 | 64* | - | - | - | |
| 38 | γ -1-Cadinene | 13,89 | 1,15 | 46* | - | - | - | |
| 39 | γ -Cadinene | 14,34 | 1,06 | 87* | - | - | - | |
| 40 | delta-Cadinene | 14,59 | 8,02 | 86* | - | - | - | |
| 41 | tau-Cadinol | - | - | - | 14,39 | 0,92 | 78* | |
| 42 | (+)-Oplopenone | 15,95 | 1,04 | 38* | - | - | - | |
| 43 | 8-Hydroxy-4-isopropylidene-7-methylbicyclo | 16,91 | 0,64 | 89* | - | - | - | |
| 44 | 2-methoxy-3-(2-propenyl)-Phenol | - | - | - | 11,07 | 4,8 | 98 | O |

| | | | | | | | | |
|--------------------|--|-------|---|---|-------|------|-----|---|
| 45 | 4-cyclopropyl-2-methoxyphenol | - | - | - | 11,24 | 3,55 | 90 | O |
| 46 | [1aR-(1a.alpha., 4.alpha., 4a.beta., 7b.alpha.)]-1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-Cycloprop[e]azulene | - | - | - | 11,4 | 1,08 | 96 | S |
| 47 | (4aR-trans)-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene) - Naphthalene decahydro | - | - | - | 13,57 | 3,52 | 70* | |
| 48 | 1-Acetyl-2-phenyl-3-methyl-5-hydroxy pyrazolidine | - | - | - | 16,12 | 1,55 | 43* | |
| 49 | 6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol | - | - | - | 17,36 | 2 | 53* | |
| Monoterpenes (M) | | 45,15 | | | 32,4 | | | |
| Sesquiterpenes (S) | | 28,19 | | | 44,59 | | | |
| Oxygenated (O) | | 9,24 | | | 11,97 | | | |
| Other compounds* | | 17,48 | | | 11,04 | | | |
| *QUAL < 90 % | | | | | | | | |

Tabel 4.21 Hasil Analisa Komponen dari Minyak Lada Hitam Ekstraksi *Solvent-free Microwave-assisted Extraction* Menggunakan Bahan Berukuran Serbuk

| No | Component | RT | % Area | Qual | Group of |
|----|------------------------|------|--------|------|----------|
| 1 | α -Thujene | 6,22 | 2,02 | 94 | M |
| 2 | α -Pinene | 6,41 | 6,12 | 96 | M |
| 3 | Sabinene | 7,53 | 17,41 | 96 | M |
| 4 | β -Myrcene | 7,95 | 1,76 | 93 | M |
| 5 | α -Phellandrene | 8,22 | 3,17 | 94 | M |
| 6 | delta-3-Carene | 8,39 | 12,28 | 96 | M |
| 7 | β -Cymene | 8,68 | 1,47 | 97 | M |
| 8 | β -Limonene | 8,81 | 11,71 | 98 | M |

| | | | | | |
|--------------------|--|-------|-------|-----|---|
| 9 | γ -Terpinene | 9,4 | 0,54 | 97 | M |
| 10 | α -Terpinolene | 9,97 | 1,02 | 98 | M |
| 11 | Linalool L | 10,21 | 1,32 | 97 | O |
| 12 | 4-Terpineol | 11,55 | 0,45 | 96 | O |
| 13 | delta-Elemene | 14 | 1,63 | 96 | S |
| 14 | α -Copaene | 14,55 | 3,83 | 97 | S |
| 15 | β -Elemene | 14,75 | 1,52 | 99 | S |
| 16 | trans-Caryophyllene | 15,21 | 17,98 | 99 | S |
| 17 | α -Guaiene | 15,37 | 0,48 | 99 | S |
| 18 | α -Humulene | 15,59 | 2,04 | 99 | S |
| 19 | Germacrene D | 15,93 | 0,76 | 99 | S |
| 20 | β -Selinene | 16,02 | 2,46 | 99 | S |
| 21 | α -Selinene | 16,12 | 2,95 | 98 | S |
| 22 | [4.4.0] dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methyl-Bicyclo | 16,35 | 1,07 | 64* | |
| 23 | delta-Cadinene | 16,44 | 1,63 | 98 | S |
| 24 | Caryophyllene oxide | 17,19 | 1,35 | 91 | O |
| 25 | 1,7,7-trimethyl-2-vinylbicyclo [2.2.1] hept-2-ene | 17,7 | 1,33 | 55* | |
| 26 | Copaene | 17,9 | 1,75 | 96 | S |
| Monoterpenes (M) | | 57,5 | | | |
| Sesquiterpenes (S) | | 37,03 | | | |
| Oxygenated (O) | | 3,12 | | | |
| Other compounds* | | 2,4 | | | |
| *QUAL < 90 % | | | | | |

Tabel 4.22 Perbandingan Komponen Minyak Lada Hitam pada Penelitian Ini dengan Spesifikasi Pasar dan Penelitian Terdahulu

| Komponen | % Area | | | | | | |
|------------------------|-------------------|------------|----------------|--------|--------|----------------------|------|
| | Spesifikasi pasar | | Penelitian ini | | | Penelitian terdahulu | |
| | ISO 3061-2008 | PT. Mignon | MHD | SFME-1 | SFME-2 | SFE | UMAE |
| dL-Limonene | nd | - | 17,88 | 11,55 | - | - | - |
| Sabinene | 4-10 | 6-15 | 11,92 | 9,46 | 17,41 | 5,46 | - |
| trans-Caryophyllene | nd | - | 8,77 | 18,06 | 17,98 | - | - |
| 3-Carene | 9-20 | - | 7,46 | 4,59 | - | - | - |
| Copaene | nd | - | - | 7,85 | 1,75 | - | - |
| delta-3-Carene | nd | 3-15 | - | - | 12,28 | 4,91 | 33,2 |
| β -Limonene | nd | - | - | - | 11,71 | - | - |
| α -Pinene | 2,5-10 | 3-12 | 3,73 | 3,61 | 6,12 | 1,77 | 8,6 |
| β -Pinene | ud-3 | 5-12 | - | 0,71 | - | 3,47 | 14 |
| Limonene | 7-12 | 10-17 | - | - | - | 6,81 | 19,2 |
| δ -Elemene | 0,5-3 | - | - | - | 1,63 | 0,23 | 0,1 |
| α -Copaene | 0,2-1 | - | - | 2,56 | 3,83 | 6,83 | 1,6 |
| β -Caryophyllene | 25-40 | 12-29 | - | - | - | 12,43 | - |
| Germacrene D | ud-1 | - | - | - | 0,76 | - | - |
| β -Selinene | 3-6 | - | 4,62 | - | 2,46 | - | 0,3 |
| α -Selinene | 2,5-5 | - | 2,66 | - | 2,95 | 3,68 | 0,3 |
| Caryophyllene oxide | ud-1 | - | 2,81* | - | 1,35 | 7,94 | 0,1 |
| Elemol | nd | nd | - | - | - | 6,39 | - |

| | | | | | | | |
|--|----|----|---|---|---|---|----|
| Caryophyllene | nd | nd | - | - | - | - | 13 |
| Keterangan: SFME-1: ekstraksi dari bahan berukuran utuh SFME-2: ekstraksi dari bahan berukuran serbuk SFE : <i>Supercritical fluid extraction</i> (Perakis, Louli dan Magoulas, 2005) UMAE : <i>Ultrasonic-microwave assisted extraction</i> (Wang dkk., 2018) - & ud : tidak teridentifikasi nd : tidak didefinisikan * : teridentifikasi dengan % <i>quality</i> <90% | | | | | | | |

4.5.2 Analisa Berat Jenis Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Analisa berat jenis merupakan salah satu analisa fisik minyak atsiri yang sangat penting dalam penentuan mutu dan sebagai perbandingan keaslian minyak tersebut. Berat jenis diukur dengan menggunakan piknometer dimana *liquid* referensi yang digunakan adalah aquadest pada suhu 20⁰C. Dengan demikian berat jenis yang diperoleh merujuk pada perbandingan berat minyak atsiri dengan minyak air pada volume dan suhu yang sama. Pada analisa berat jenis ini karena keterbatasan minyak yang dihasilkan selama praktikum, maka untuk mencukupi volume piknometer yang digunakan yaitu 10ml sampel yang diperoleh digabungkan. Dimana untuk sampel minyak andaliman sendiri digabungkan berdasarkan metode ekstraksi yang digunakan, sehingga diperoleh berat jenis untuk metode MHD dan SFME. Sedangkan untuk sampel minyak lada baik sampel dari metode MHD dan SFME digabungkan karena minyak yang dihasilkan tidak mencukupi bila hanya penggabungan dari satu metode, sehingga berat jenis yang diukur adalah satu.

Hasil pengukuran berat jenis, sebagaimana dimuat dalam **Tabel 4.23** menunjukkan bahwa baik minyak atsiri andaliman maupun lada hitam tergolong dalam minyak atsiri ringan (*light*) dengan berat jenis yang lebih kecil daripada air (0,99823 gr/ml (Geankoplis, 1993)) pada kondisi 20⁰C. Hal tersebut didukung oleh analisa komponen dari masing-masing minyak tersebut yang secara umum didominasi oleh senyawa *monoterpene* sebagaimana telah dijelaskan pada sub-bab sebelumnya. Data pada tabel pengukuran berat jenis tersebut juga menunjukkan

bahwa berat jenis minyak andaliman dengan metode ekstraksi SFME lebih besar dibandingkan dengan sampel hasil ekstraksi metode MHD dengan selisih yang tidak terlalu jauh. Hal tersebut terjadi karena memang berdasarkan analisa komponen, sampel ekstraksi metode MHD memiliki komponen *monoterpene* yang sedikit lebih tinggi sehingga menghasilkan berat jenis yang sedikit lebih ringan dibandingkan sampel minyak andaliman hasil ekstraksi SFME. Sementara itu, berat jenis minyak lada hitam hasil penelitian ini menunjukkan nilai yang berada dalam *range* standar berat jenis minyak lada hitam yang diatur dalam ISO 3061:2008. Artinya bahwa minyak lada hitam yang dihasilkan dari metode *microwave* pada penelitian ini memenuhi kriteria berat jenis yang ditentukan dalam pemasaran.

Tabel 4.23 Hasil Pengukuran Berat Jenis Minyak Andaliman dan Lada Hitam

| Bahan | Metode ekstraksi | Penelitian ini (gr/ml; 20 ⁰ C) | ISO (gr/ml; 20 ⁰ C) |
|----------------------------------|------------------|--|--------------------------------|
| Andaliman | MHD | 0,8861±0,0000 | * |
| | SFME | 0,8952±0,0000 | |
| Lada | | 0,8709±0,0000 | 0,861-0,885** |
| * = belum memiliki standar pasar | | | |
| ** = ISO 3061:2008 | | | |

4.5.3 Analisa Kelarutan dengan Alkohol pada Minyak Andaliman dan Lada Hitam dari Proses Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-free Microwave-assisted Extraction*

Analisa kelarutan minyak atsiri terhadap alkohol dapat digunakan untuk mengetahui komponen dalam minyak atsiri. Dimana semakin mudah minyak atsiri larut dalam alkohol berarti semakin besar senyawa *oxygenated* yang terdapat dalam minyak tersebut. Analisa ini juga umumnya digunakan untuk menentukan keaslian dari suatu minyak atsiri apakah telah dilakukan penambahan dengan minyak lain ataupun penambahan pelarut alkohol, walaupun memang hal ini tidak sepenuhnya dapat dijadikan patokan terlebih pada minyak atsiri yang pada dasarnya memiliki kelarutan yang cukup besar terhadap alkohol. Nilai kelarutan sendiri merupakan

konsentrasi maksimum suatu substansi yang dapat sepenuhnya larut dalam pelarut yang diberikan pada suhu dan tekanan tertentu (Jadhav dan Pandey, 2013).

Kelarutan minyak andaliman dan lada hitam dalam alkohol dianalisa dengan melakukan penambahan minyak atsiri ke dalam 1 ml etanol 95%. Penambahan dilakukan dengan menggunakan pipet mata setelah terlebih dahulu melakukan kalibrasi konversi jumlah tetes masing-masing *liquid* ke dalam satuan ml. Hasil analisa kelarutan minyak andaliman dalam etanol 95% pada kondisi RTP menunjukkan bahwa minyak andaliman sangat larut dalam etanol. Dimana pada setiap penambahan minyak andaliman ke dalam etanol membentuk sistem yang homogen bahkan hingga volume minyak andaliman mencapai $\pm 2,44$ ml dalam 1 ml etanol. Fenomena tersebut menunjukkan bahwa minyak andaliman larut dalam etanol pada semua proporsi sehingga disebut dengan istilah *miscible* (Jadhav dan Pandey, 2013). Adapun warna yang dihasilkan adalah kuning jernih pada perbandingan rasio minyak andaliman:etanol $\geq 1:1$ (perubahan warna pada beberapa penambahan dapat dilihat dalam **Lampiran**). Kelarutan minyak andaliman yang sangat besar dalam etanol tersebut didukung oleh hasil analisa GC-MS sebagaimana telah dijelaskan pada sub-bab sebelumnya, yang menunjukkan bahwa komponen minyak andaliman juga banyak mengandung kelompok senyawa *oxygenated*, yang merupakan kelompok senyawa terbesar kedua setelah *monoterpene*.

Berbeda dengan kelarutan minyak andaliman, kelarutan minyak lada hitam dalam alkohol disebut dengan istilah *miscible in certain portion* karena hanya pada rasio volum tertentu dapat membentuk sistem homogen. Dimana pada penambahan minyak lada hitam yang lebih besar dari 0,2 ml dalam 1 ml etanol 95% pada kondisi RTP akan menghasilkan sistem dua fase yang ditandai dengan terbentuknya gelembung minyak pada bagian dasar tabung reaksi setelah sistem dikocok dan didiamkan beberapa saat (gambar dapat dilihat pada **Lampiran**). Dengan demikian besar kelarutan minyak lada hitam hasil penelitian ini dalam etanol 95% adalah sebesar 1:5 (**Tabel 4.24**). Rendahnya kelarutan minyak lada hitam dalam etanol tersebut disebabkan karena kadar kelompok senyawa *oxygenated* dalam minyak lada hitam pada penelitian ini memang sangat rendah sebagaimana telah ditunjukkan pada hasil analisa GC-MS.

Tabel 4.24 Hasil Analisa Kelarutan dengan Alkohol pada Minyak Andaliman dan Lada Hitam

| Bahan | Metode ekstraksi | Kelarutan dalam etanol 95% ; RTP |
|-----------|------------------|--|
| Andaliman | MHD | <i>miscible</i> |
| | SFME | <i>miscible</i> |
| Lada | | <i>miscible in certain portion (1:5 ml/ml)</i> |

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pada penelitian ini, maka dapat disimpulkan beberapa hal diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Minyak atsiri dari biji andaliman dan lada hitam dapat diekstraksi dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* (MHD) dan *solvent-free microwave*
2. Pada analisa *one factor at a time* diperoleh pengaruh parameter ekstraksi terhadap *yield* sebagai berikut:
 - a. Peningkatan lama waktu ekstraksi menyebabkan peningkatan *yield* yang proporsional pada ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME.
 - b. Daya *microwave* yang meningkat menghasilkan peningkatan *yield* minyak andaliman pada ekstraksi dengan metode MHD dan SFME. Sementara pada ekstraksi minyak lada hitam, peningkatan daya menyebabkan penurunan *yield* ekstraksi.
 - c. Pada ekstraksi minyak andaliman, peningkatan rasio bahan baku terhadap volume pelarut (F/S) menghasilkan peningkatan *yield* hingga rasio 0,4 gr/ml, peningkatan rasio lebih lanjut menyebabkan penurunan *yield* ekstraksi. Sementara pada ekstraksi minyak lada hitam, peningkatan rasio F/S menyebabkan adanya peningkatan *yield* yang linier.
 - d. Peningkatan rasio bahan baku terhadap volume *distiller* (F/D) pada ekstraksi minyak andaliman dapat menyebabkan peningkatan *yield* yang proporsional. Adapun pada ekstraksi minyak lada hitam peningkatan rasio F/D dapat meningkatkan *yield* ekstraksi.
 - e. Pengurangan ukuran bahan baku pada ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dapat meningkatkan *yield* ekstraksi berkali lipat daripada ekstraksi dengan bahan berukuran utuh.

3. Secara umum pemodelan kinetika orde-satu dan orde-dua dapat menggambarkan proses ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME.
4. Berdasarkan pemodelan *response surface methodology* (RSM) Box-Behnken desain, diperoleh kondisi untuk mendapatkan *yield* tertinggi pada *range* parameter desain yang digunakan yaitu sebagai berikut:
 - a. Ekstraksi minyak andaliman dari bahan berukuran utuh dengan metode MHD adalah pada daya *microwave power* = 590,653 W, *F/S ratio* = 0,3741 gr/ml, dan *extraction time* = 98,6496 menit dengan nilai sebesar 4,2579% gr/gr.
 - b. Ekstraksi minyak andaliman dari bahan berukuran utuh dengan metode SFME adalah pada daya *microwave* 303,267 W, rasio F/D 0,1177 gr/ml, waktu ekstraksi 116,453 menit dengan *yield* ekstraksi sebesar 1,6433% gr/gr.
 - c. Ekstraksi minyak lada hitam dari bahan berukuran utuh dengan metode MHD adalah pada daya *microwave* 300 W, rasio F/S 0,5867 gr/ml, waktu ekstraksi 234,667 menit dengan *yield* ekstraksi sebesar 0,2863% gr/gr.
 - d. Ekstraksi minyak lada hitam dari bahan berukuran serbuk dengan metode SFME adalah pada daya *microwave* 281,843 W, rasio F/D 0,08 gr/ml, waktu ekstraksi 179,981 menit dengan *yield* ekstraksi sebesar 2,1364% gr/gr.
5. Analisa sampel minyak andaliman dan lada hitam menunjukkan bahwa:
 - a. Dari analisa GC-MS, komponen paling tinggi dalam sampel minyak andaliman hasil ekstraksi dari bahan berukuran utuh dengan metode MHD dan SFME adalah *dl-limonene* dengan kadar 52,33% dan 46,02% secara berurutan. Sementara pada sampel minyak lada hitam pada ekstraksi dengan metode MHD dari bahan berukuran utuh adalah *dl-limonene* (17,88%), sedangkan untuk ekstraksi dengan metode SFME dari bahan berukuran utuh dan serbuk adalah *trans-caryophyllene* dengan kadar 18,06% dan 17,98% secara berurutan.

- b. Nilai berat jenis dari minyak andaliman adalah 0,8861-0,8952 gr/ml dan berat jenis minyak lada hitam adalah 0,8709 gr/ml.
- c. Minyak andaliman baik hasil ekstraksi dengan metode MHD dan SFME sangat larut dalam etanol 95%, sementara minyak lada hitam larut dalam etanol dengan perbandingan maksimum 1:5 (ml/ml).

5.2 SARAN

Bagi peneli selanjutnya yang tertarik untuk mempelajari ekstraksi minyak andaliman dan lada hitam dengan metode MHD dan SFME dapat melanjutkan penelitian ini dengan mengamati pengaruh berbagai variabel pada proses ekstraksi menggunakan bahan berukuran serbuk. Selain itu dapat juga melakukan pemodelan ulang terhadap proses ekstraksi minyak lada hitam dari bahan berukuran utuh dengan metode SFME.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

"Bersukacitalah senantiasa. Tetaplah berdoa."

DAFTAR PUSTAKA

- Abdurahman, N. H. dan Olalere, O. A. (2016) 'A Comparative Review Of Conventional dan Microwave Assisted Extraction in Capsaicin Isolation from Chili Pepper', *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 10(10), pp. 263–275.
- Anggraeni, R., Hadisahputra, S., Silalahi, J. dan Satria, D. (2014) 'Combinational Effects of Ethylacetate Extract of *Zanthoxylum acanthopodium* DC. with Doxorubicin on T47D Breast Cancer Cells', *International Journal of PharmTech Research*, 6(7), pp. 2032–2035.
- Aramrueang, N., Asavasanti, S. dan Khanunthong, A. (2019) 'Leafy Vegetables', in *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products*. Elsevier Inc., pp. 245–272.
- Aziz, S., Naher, S., Abukawsar, M. dan Roy, S. K. (2012) 'Comparative Studies on Physicochemical Properties and GC-MS Analysis of Essential Oil of The Two Varieties of Black Pepper (*Piper nigrum* Linn.)', *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, 2(2), pp. 67–70.
- Badan Pusat Statistik (2019) *Perkembangan Ekspor Impor Non Migas Periode 2014-2019*.
- Baghurst, D. R. dan Mingos, D. M. P. (1992) 'Superheating effects associated with microwave dielectric heating', *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 674–677.
- Benmoussa, H., Farhat, A., Romdhane, M. dan Bouajila, J. (2016) 'Enhanced Solvent-free Microwave Extraction of *Foeniculum vulgare* Mill. Essential Oil Seeds using Double Walled Reactor', *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University.
- Berk, Z. (2009) *Chapter 13 – Distillation, Food Process Engineering and Technology*.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S. dan Escaleira, L. A. (2008) 'Response Surface Methodology (RSM) as A Tool for Optimization in Analytical Chemistry', *Talanta*, 76(5), pp. 965–977.

- Bhattacharya, S. dan Zaman, K. (2009) 'Essential oil composition of fruits and leaves of *Zanthoxylum nitidum* grown in upper Assam region of India', *Pharmacognosy Research*, 1(3), pp. 148–151.
- Chan, C. H., Yusoff, R. dan Ngoh, G. C. (2014) 'Optimization of microwave-assisted extraction based on absorbed microwave power and energy', *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 111, pp. 41–47.
- Chanoti, S. dan Tzia, C. (2018) 'Processing Parameters on the Extraction of Olive Pomace Oil and Its Bioactive Compounds: A Kinetic and Thermodynamic Study', *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 95, pp. 371–382.
- Chemat, F. dan Cravotto, G. (2013a) *Microwave-assisted extraction for bioactive compounds*, Springer.
- Chemat, F. dan Cravotto, G. (2013b) *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds*, Springer. Edited by F. Chemat and Giancarlo Cravotto. Italy: Springer.
- Durakovic, B. (2017) 'Design of Experiments Application, Concepts, Examples: State of The Art', *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 5(3), pp. 421–439.
- Elenora Kristanty, R. dan Suriawati, J. (2014) 'Cytotoxic and Antioxidant Activity of Petroleum Extract of Andaliman Fruits (*Zanthoxylum acanthopodium* DC.)', *International Journal of PharmTech Research*, 6(3), pp. 1064–1069.
- Fidy, K., Fiedorowicz, A., Strzdała, L. dan Szumny, A. (2016) 'B-Caryophyllene and B-Caryophyllene oxide-natural compounds of anticancer and analgesic properties', *Cancer Medicine*, pp. 3007–3017.
- Filly, A., Fernandez, X., Minuti, M., Visinoni, F., Cravotto, G. dan Chemat, F. (2014) 'Solvent-free Microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale', *Food Chemistry*. Elsevier Ltd, 150, pp. 193–198.
- Geankoplis, C. J. (1993) *Transport processes and unit operations*. 3rd edn. United States of America: Prentice-Hall International, Inc.
- Golmakani, M. T. dan Moayyedi, M. (2015) 'Comparison of Heat and Mass

- Transfer of Different Microwave-assisted Extraction Methods of Essential Oil from Citrus Limon (Lisbon variety) Peel', *Food Science and Nutrition*, 3(6), pp. 506–518.
- Ho, Y. S. (2005) 'Kinetics and Model Building of Leaching of Water-soluble Compounds of Tilia sapwood', *Separation and Purification Technology*, 45, pp. 169–173.
- Hussain, S. Z. dan Maqbool, K. (2014) 'GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science', *Int J Curr Sci*, 13, pp. 116–126.
- Jadhav, P. B. dan Pandey, P. S. (2013) 'Phase Solubility Analysis : A Technique of Purity Determination', *World Research Journal of Pharmaceutical Research*, 1(1), pp. 5–11.
- Joshi, D. R., Shrestha, A. C. dan Adhikari, N. (2018) 'A Review on Diversified Use of The King of Spices: Piper Nigrum (Black pepper)', *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 9(10), pp. 4089–4101.
- Karami, Z., Emam-Djomeh, Z., Mirzaee, H. A., Khomeiri, M., Mahoonak, A. S. dan Aydani, E. (2015) 'Optimization of microwave assisted extraction (MAE) and soxhlet extraction of phenolic compound from licorice root', *Journal of Food Science and Technology*, 52(6), pp. 3242–3253.
- Kristanty, R. E. dan Suriawati, J. (2015) 'The Indonesian Zanthoxylum acanthopodium DC. : Chemical and Biological Values', *Internasional Journal of PharmTech Research*, 8(6), pp. 313–321.
- Kusuma, H. S., Altway, A. dan Mahfud, M. (2019a) 'An Optimization of Microwave Hydrodistillation Extraction Of Vetiver Oil Using A Face-Centered Central Composite Design', *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54(4), pp. 803–809.
- Kusuma, H. S., Altway, A. dan Mahfud, M. (2019b) 'The Application of Face-Centered Central Composite Design for The Optimization of Patchouli Oil Extraction from Pogostemon Cablin Benth Dried Leaves Using Microwave Hydrodistillation Method', *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54(4), pp. 787–792.
- Lagergren, S. (1898) 'About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances', *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*,

24(4), pp. 1–39.

- Lee, C. S., Binner, E., Winkworth-Smith, C., John, R., Gomes, R. dan Robinson, J. (2016) ‘Enhancing natural product extraction and mass transfer using selective microwave heating’, *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 149, pp. 97–103.
- Lee, G. L., Law, M. C. dan Lee, V. C. C. (2020) ‘Numerical modelling of liquid heating and boiling phenomena under microwave irradiation using OpenFOAM’, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Elsevier Ltd, 148.
- Li, W., Zhao, L. C., Sun, Y. S., Lei, F. J., Wang, Z., Gui, X. Bin dan Wang, H. (2012) ‘Optimization of Pressurized Liquid Extraction of Three Major Acetophenones from *Cynanchum bungei* using A Box-Behnken Design’, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, pp. 14533–14544.
- Lin, T. M., Ping, T. S., Saptorio, A. dan Freddie, P. (2014) ‘Mass Transfer Coefficients and Correlation of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Sarawak Black Pepper’, *International Journal of Food Engineering*, 10(1), pp. 1–15.
- Manousi, N., Sarakatsianos, I. dan Samanidou, V. (2019) *Extraction Techniques of Phenolic Compounds and Other Bioactive Compounds From Medicinal and Aromatic Plants, Engineering Tools in the Beverage Industry*. Elsevier Inc.
- Meutia, Y. R., Wardayanie, N. I. A., Rienoviar, Mahardini, T. dan Wirawan, I. (2015) ‘Effect of Temperature and Maseration Time on Volatile Aroma Constituents of Andaliman *Zanthoxylum acanthopodium* DC.’, *Journal of Agro-based Industry*, 32(1), pp. 9–15.
- Meutia, Y. ramadhani dan Wardayanie, N. I. A. (2015) ‘Effect of Dehydration of Fruit on Volatile Aroma Constituents of Andaliman *Zanthoxylum acanthopodium* DC’, *Jurnal Hasil Penelitian Industri*, 28(2), pp. 104–113.
- Mwaurah, P. W., Kumar, S., Kumar, N., Attkan, A. K., Panghal, A., Singh, V. K. dan Garg, M. K. (2020) ‘Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization’, *Comprehensive*

- Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(1), pp. 3–20.
- Navarrete, A., Mato, R. B. dan Cocero, M. J. (2012) ‘A predictive approach in modeling and simulation of heat and mass transfer during microwave heating. Application to SFME of essential oil of Lavandin Super’, *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 68(1), pp. 192–201.
- Olalere, O. A., Abdurahman, N. H., Yunus, R. bin M. dan Alara, O. R. (2017) ‘The Effect of Microwave Heating On The extraction Yield and Elemental Composition of Black and White pepper (*piper nigrum*) Extracts’, *Journal of Chemical Engineering and Industrial Biotechnology*, 2, pp. 59–67.
- Parchem () *Typical Product Specifications & Properties*. New York.
- Parhusip, A. J. (2006) *Kajian Mekanisme Anti Bakteri Ekstrak Andaliman (Zanthoxylum acanthopodium DC) terhadap Bakteri Patogen Pangan*. Institut Pertanian Bogor.
- Perakis, C., Louli, V. dan Magoulas, K. (2005) ‘Supercritical Fluid Extraction of Black pepper oil’, *Journal of Food Engineering*, 71, pp. 386–393.
- Terblanche, U.; Semakalu, S. C. C.; Mtunzi, F.; Pillay, M. (2017) Screening of Variables Influencing Extraction Yield of *Cotyledon orbiculata*: 23 Full Factorial Design. *Int. J. Pharmacogn. Phytochem. Res.* (9), pp. 303–312
- Radosavljevic, D., Ilic, S. sa, Spalevic, P., Milenkovic, N. dan Todorovic, J. (2018) ‘Application of non-linear regression for modeling the kinetics of essential oils extraction’, in *ERK’2018 Portoroz*, pp. 352–355.
- Ramanadhan, B. (2005) *Microwave extraction of Essential Oils (from Black Pepper and Coriander) at 2.46 GHz*. University of Saskatoon.
- Ravichandran, C., Badgajar, P. C., Gundev, P. dan Upadhyay, A. (2018) ‘Review of Toxicological Assessment of D-limonene, A Food and Cosmetics Additive’, *Food and Chemical Toxicology*. Elsevier, 120(July), pp. 668–680.
- Ravindran, P. N. dan Kallapurackal, J. A. (2012) ‘Black pepper’, in *Handbook of Herbs and Spices: Second Edition*. Second Edi. Woodhead Publishing Limited.
- Risfaheri (2012) ‘Diversifikasi Produk Lada (*Piper nigrum*) untuk Peningkatan Nilai Tambah’, *Buletin Teknologi Pascapananen Pertanian*, 8(1), p. 16.

- Rouatbi, M., Duquenoy, A. dan Giampaoli, P. (2007) 'Extraction of the Essential Oil of Thyme and Black pepper by Superheated Steam', *Journal of Food Engineering*, 78(2), pp. 708–714.
- Siregar, B. lamria (2012) 'Andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC) dan Potensi Pemanfaatannya', *Media Unika*, pp. 123–132.
- Soares, D. C., Portella, N. A., Ramos, M. F. D. S., Siani, A. C. dan Saraiva, E. M. (2013) 'Trans- β -caryophyllene: An effective antileishmanial compound found in commercial copaiba oil (*Copaifera* spp.)', *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2013.
- Sri, M., Jayuska, A. dan Ardiningsih, P. (2015) 'Aktivitas Minyak Atsiri Daun Lada (*Piper nigrum* L.) terhadap Rayap *Coptotermes* sp.', *JKK*, 4(3), pp. 100–106.
- Sulhatun, Jalaluddin dan Tisara (2013) 'Pemanfaatan Lada Hitam Sebagai Bahan Baku Pembuatan Oleoresin dengan Metode Ekstraksi', *Jurnal Teknologi Kimia Unimal*, 2(2), pp. 16–30.
- Taqi, A., Farcot, E., Robinson, J. P. dan Binner, E. R. (2020) 'Understanding microwave heating in biomass-solvent systems', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 393, p. 124741.
- Tensiska, W. C. H. dan Andarwulan, N. (2003) 'Aktivitas Antioksidan Ekstrak Buah Andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC) dalam Beberapa Sistem Pangan dan Kestabilan Aktivasnya Terhadap Kondisi Suhu dan pH', *Jurnal Teknologi dan Industri Pangan*, 14(1), pp. 29–39.
- The Stat-Ease Team (2014) *Stat-Ease Handbook for Experimenters*, Stat-Ease, Inc. Minneapolis: Stat-Ease, Inc.
- Wang, X., Yang, Y. dan Mi, P. (2015) 'Microwave-assisted Extraction and GC-MS Analysis of *Zanthoxylum* Oil from *Zanthoxylum bungeanum*', *Advance Journal of Food Science and Technology*, 7(9), pp. 723–726.
- Wang, Y., Li, R., Jiang, Z. T., Tan, J., Tang, S. H., Li, T. T., Liang, L. L., He, H.-J., Liu, Y. M., Li, J. T. dan Zhang, X. C. (2018) 'Green and Solvent-free Simultaneous Ultrasonic-Microwave Assisted Extraction of Essential Oil from White and Black Peppers', *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 114, pp. 164–172.

- Wang, Z., Ding, L., Li, T., Zhou, X., Wang, L., Zhang, H., Liu, L., Li, Y., Liu, Z., Wang, H., Zeng, H. dan He, H. (2006) 'Improved Solvent-free Microwave Extraction of Essential Oil from Dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.', *Journal of Chromatography A*, 1102, pp. 11–17.
- Wardiyah (2016) *Kimia Organik*. Jakarta: Pusdik SDM Kesehatan.
- Xiao, X., Song, W., Wang, J. dan Li, G. (2012) 'Microwave-assisted Extraction Performed in Low Temperature and in Vacuo for the Extraction of Labile Compounds in Food Samples', *Analytica Chimica Acta*. Elsevier B.V., 712, pp. 85–93.
- Yuliani, Sri dan Satuhu, Suyanti. (2012), "*Panduan Lengkap Minyak Atsiri*", Penebar Swadaya, Jakarta.

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

"Tak berkesudahan kasih setia Tuhan, tak habis-habisnya rahmat-Nya, selalu baru tiap pagi, besar kesetiaan-Mu"

LAMPIRAN A

CONTOH PERHITUNGAN

Perhitungan Yield Minyak Atsiri

Perhitungan *yield* minyak andaliman

Contoh perhitungan *yield* minyak andaliman untuk kondisi ekstraksi dengan daya *microwave* 300 W, rasio F/S 0,3 gr/ml pada waktu ekstraksi 20 menit dari bahan berukuran utuh dengan metode *microwave hydrodistillation* (MHD).

Massa bahan = 60 gr

Massa minyak = 0,2014 gr

Kadar air = 12,36 %

$$\begin{aligned} \text{yield (\%)} &= \frac{\text{massa minyak}}{\text{massa bahan (1 - kadar air)}} \times 100\% \\ &= \frac{0,2014}{60 \times (1 - 0,1236)} \times 100\% \\ &= 0,3830\% \end{aligned}$$

Perhitungan *yield* minyak lada hitam

Contoh perhitungan *yield* minyak lada hitam untuk kondisi ekstraksi dengan daya *microwave* 300 W, rasio F/D 0,08 gr/ml pada waktu ekstraksi 20 menit dari bahan berukuran utuh dengan metode *solvent-free microwave-assisted extraction* (SFME).

Massa bahan = 80 gr

Massa minyak = 0,0312 gr

$$\begin{aligned} \text{yield (\%)} &= \frac{\text{massa minyak}}{\text{massa bahan (1 - kadar air)}} \times 100\% \\ &= \frac{0,0312}{80 \times (1 - 0,0011)} \times 100\% \\ &= 0,0390\% \end{aligned}$$

Perhitungan Berat Jenis Minyak Atsiri

Contoh perhitungan densitas minyak andaliman pada metode *solvent-free microwave-assisted extraction* (SFME) dengan menggunakan piknometer 10 ml dan liquid referensi adalah air.

$$\text{Berat jenis air pada suhu } 20^{\circ}\text{C} = 0,99823 \text{ gr/ml (Geankoplis, 1993)}$$

$$\text{Massa piknometer kosong} = 12,42 \text{ gr}$$

$$\text{Massa minyak + piknometer} = 21,28\text{gr}$$

$$\text{Massa air + piknometer} = 22,30$$

$$\begin{aligned} \text{berat jenis minyak } \left(\frac{\text{gr}}{\text{mL}}, 20^{\circ}\text{C}\right) &= \frac{\text{massa minyak}}{\text{massa air}} \times \text{berat jenis air} \\ &= \frac{(21,28 - 12,42)}{(22,30 - 12,42)} \times 0,99823 \frac{\text{gr}}{\text{mL}} \\ &= 0,8952 \text{ gr/mL} \end{aligned}$$

Pengambilan data dilakukan dua kali sehingga nilai berat jenis adalah nilai rata-rata dari kedua data tersebut.

$$\begin{aligned} \text{berat jenis rata - rata } \left(\frac{\text{gr}}{\text{mL}}, 20^{\circ}\text{C}\right) &= \frac{\text{berat jenis 1} + \text{berat jenis 2}}{2} \\ &= \frac{0,8952 + 0,8951}{2} \\ &= 0,89515 \\ &\approx 0,8952 \end{aligned}$$

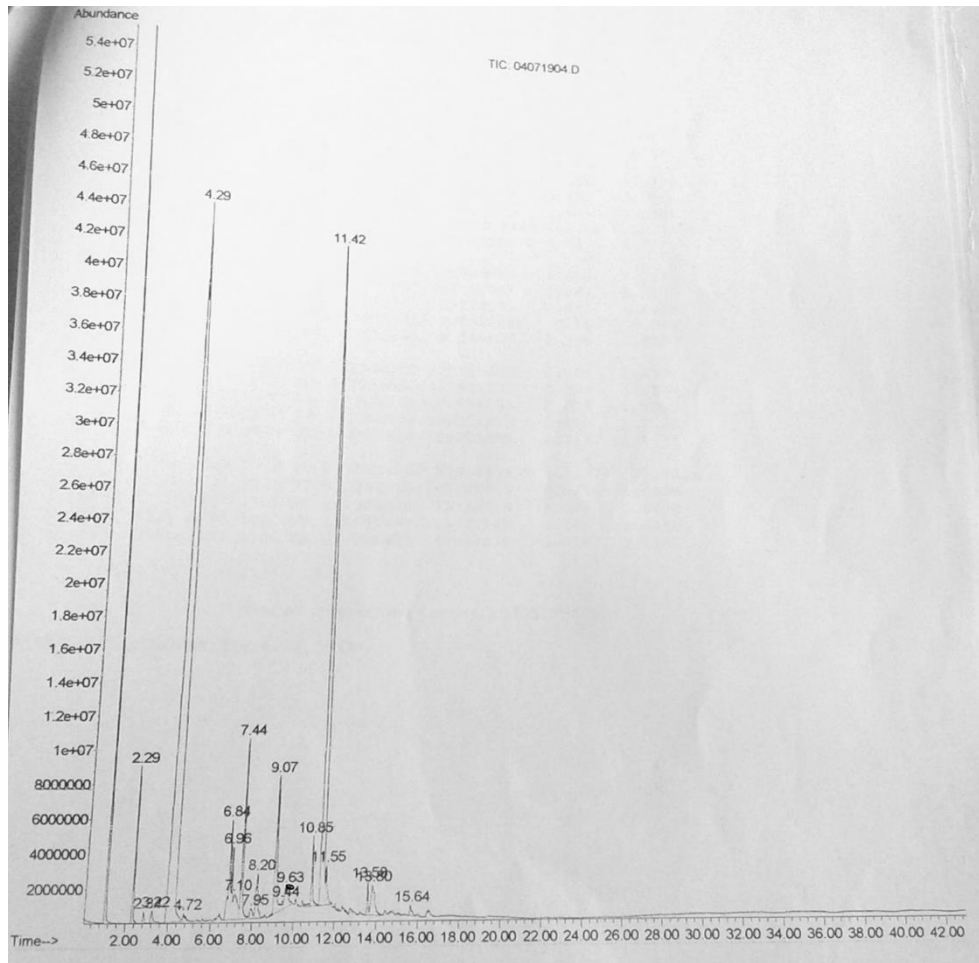
Dengan demikian berat jenis minyak andaliman hasil ekstraksi dengan metode SFME adalah 0,8952 gr/ml.

Berat jenis sampel pada minyak lada hitam juga dihitung dengan cara yang sama seperti di atas.

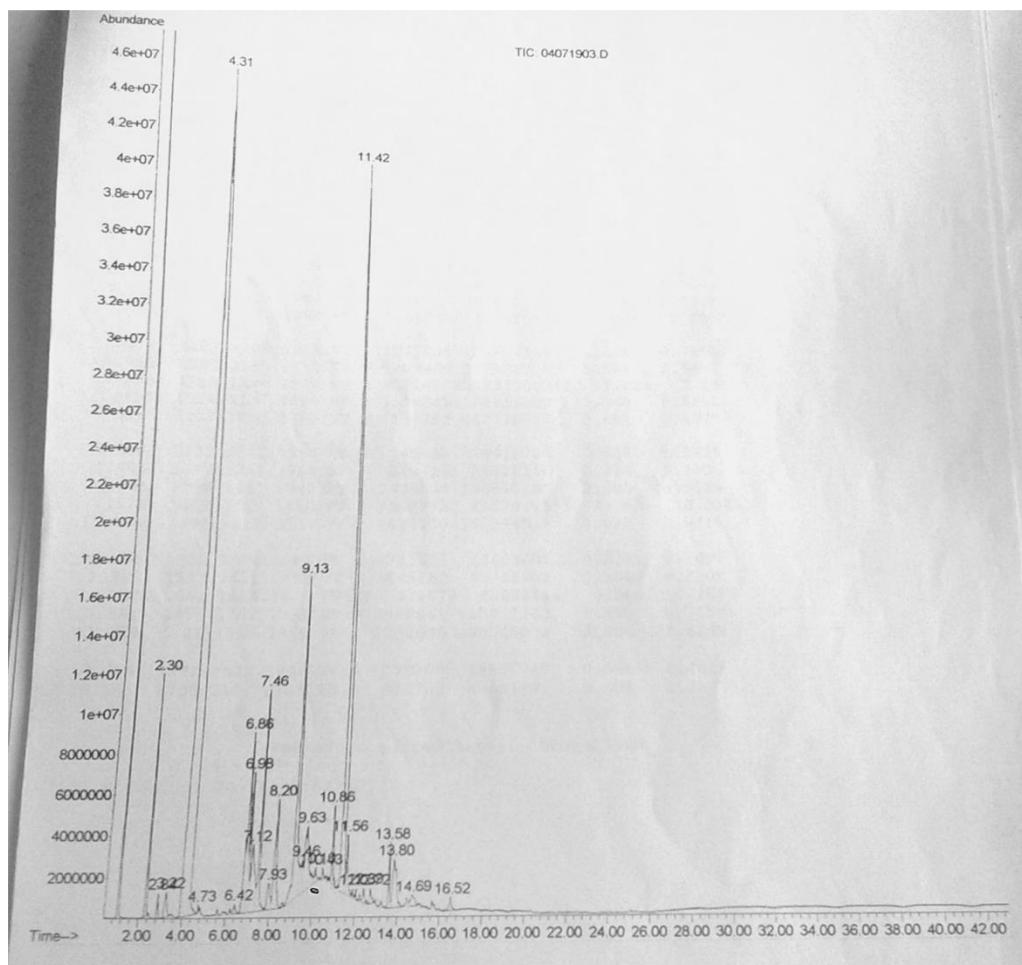
LAMPIRAN B

GRAFIK ANALISA KOMPONEN

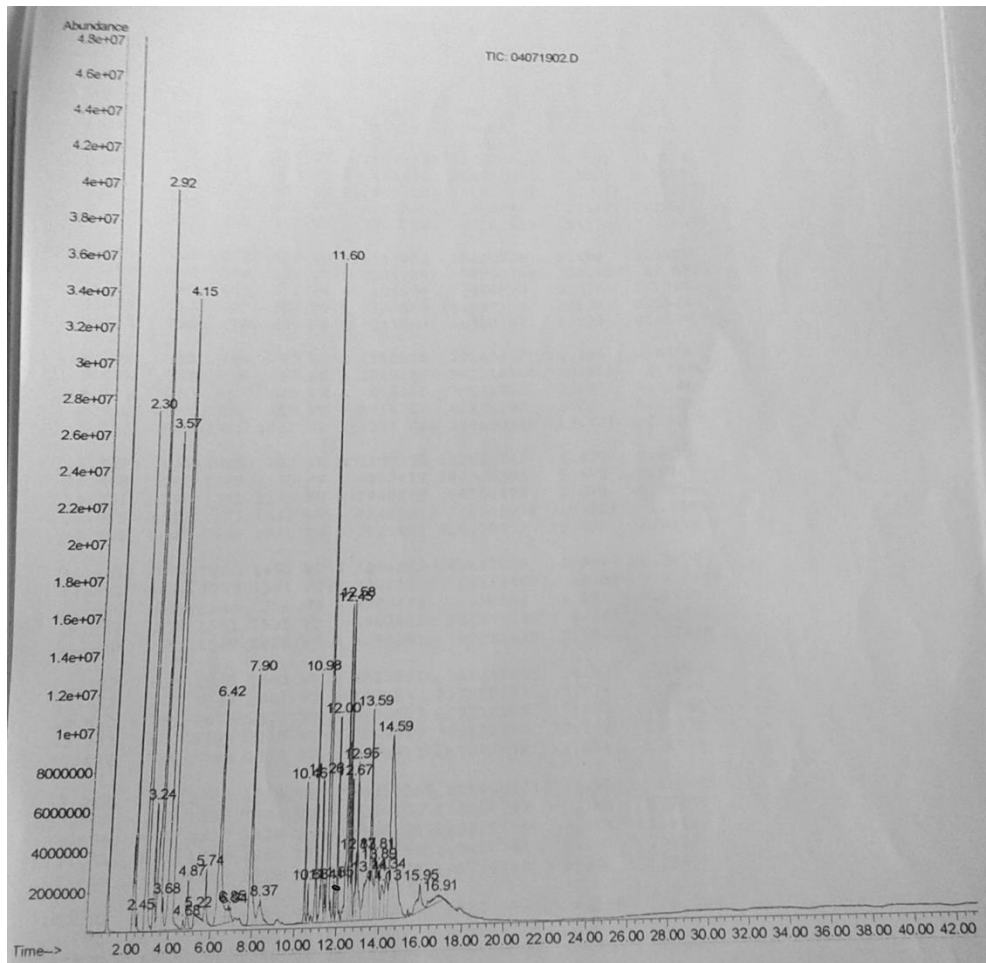
Grafik Analisa Komponen Minyak Andaliman Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dari Bahan Berukuran Utuh



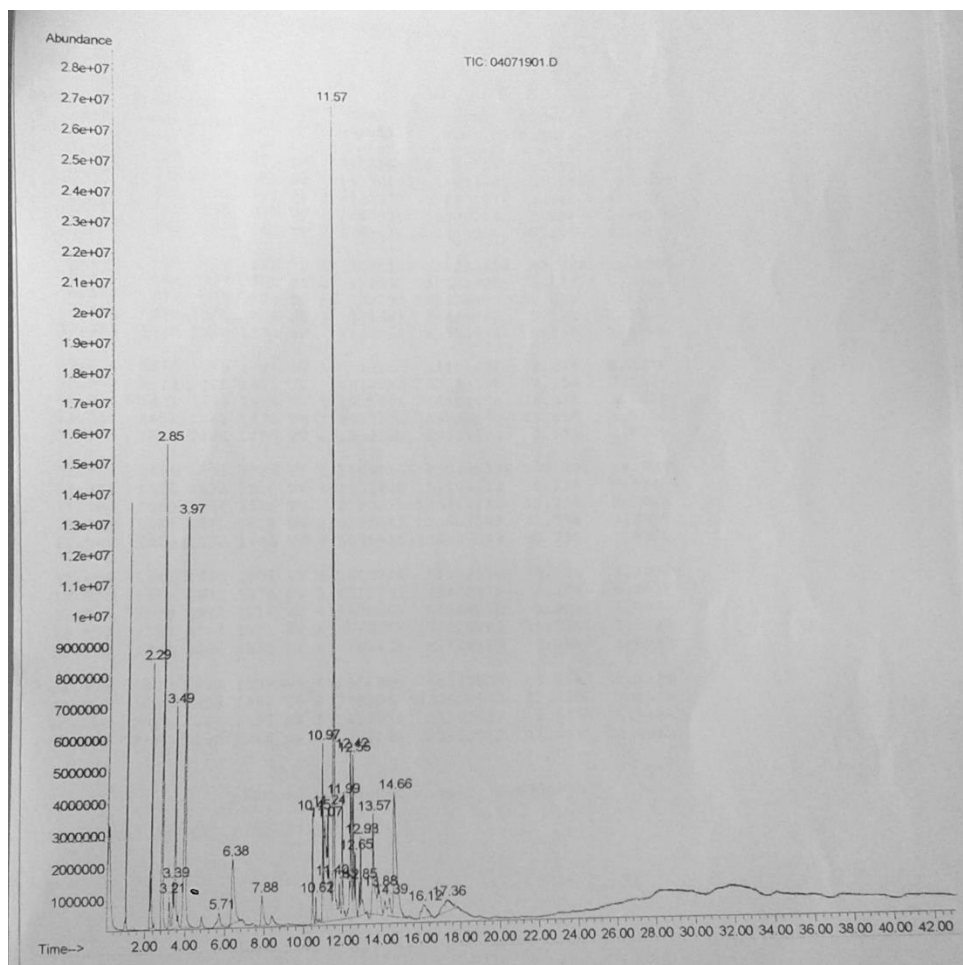
**Grafik Analisa Komponen Minyak Andaliman Ekstraksi *Solvent-free*
Microwave-assisted Extraction dari Bahan Berukuran Utuh**



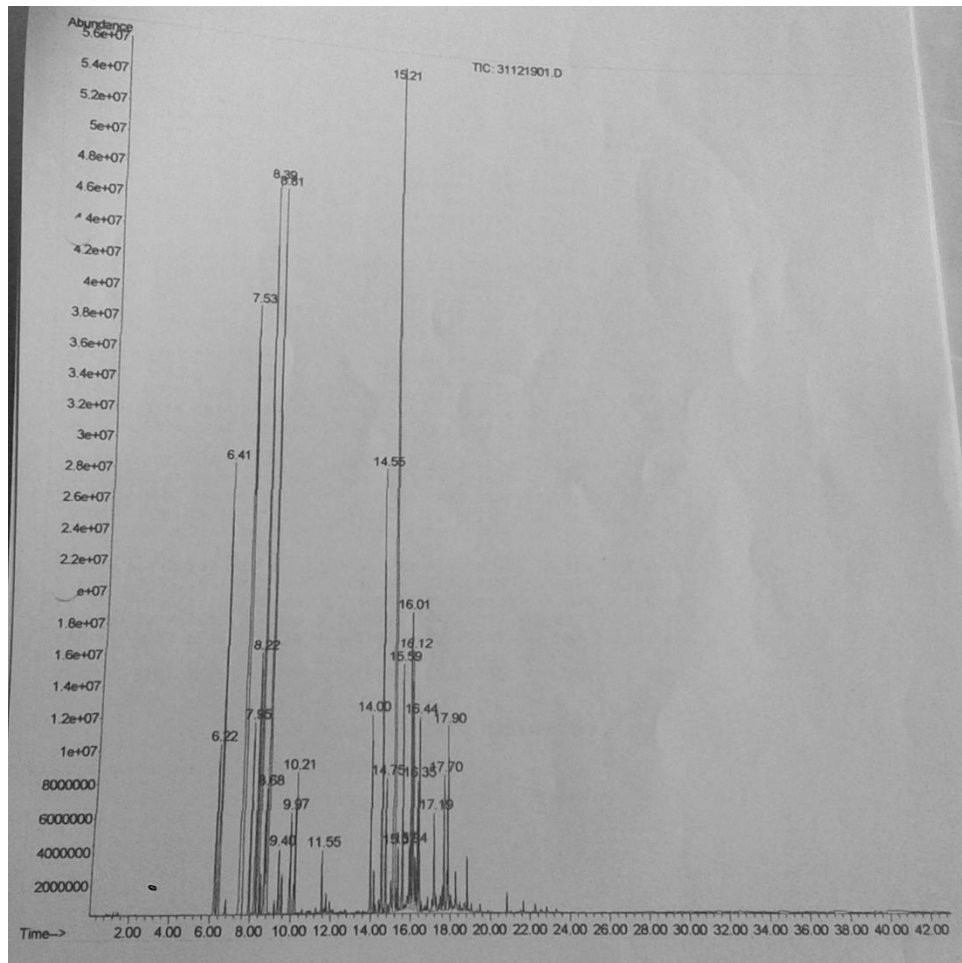
Grafik Analisa Komponen Minyak Lada Hitam Ekstraksi *Microwave Hydrodistillation* dari Bahan Berukuran Utuh



**Grafik Analisa Komponen Minyak Lada Hitam Ekstraksi *Solvent-free*
Microwave-assisted Extraction dari Bahan Berukuran Utuh**



**Grafik Analisa Komponen Minyak Lada Hitam Ekstraksi *Solvent-free*
Microwave Extraction dari Bahan Berukuran Serbuk**

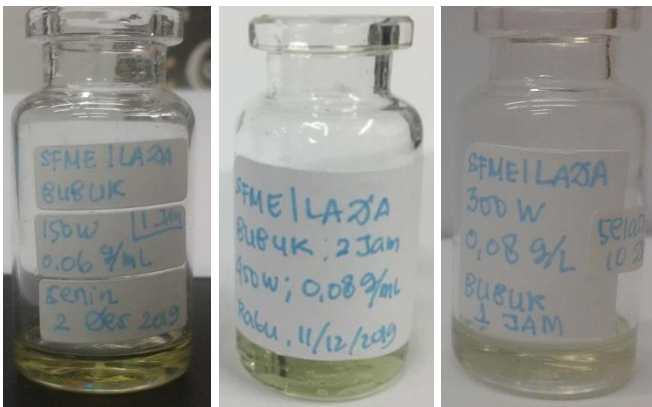


LAMPIRAN C
DOKUMENTASI PENELITIAN

Contoh Fenomena Terbentuknya Dua Lapisan Ekstrak pada Clevenger



Contoh Sampel Minyak Lada



Contoh Sampel Minyak Lada Hitam yang Gagal/Gosong



Contoh Sampel Minyak Andaliman



Contoh Penimbangan Sampel Analisa Berat Jenis







Analisa Kelarutan Minyak Lada Hitam dengan Alkohol



Dokumentasi setelah mencapai batas kelarutan maksimum atau terjadi pembantukan dua lapisan. Dimana tabung paling kiri berisi sampel murni, tabung tengah berisi minyak lada hitam dengan penambahan etanol. Tabung paling kanan berisi etanol dengan penambahan minyak lada hitam.

Analisa Kelarutan Minyak Andaliman dalam Alkohol

| | | |
|--|--|---|
| | | <p>Kondisi awal: Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak andaliman sebelum ditambah etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% sebelum ditambahkan minyak andaliman</p> |
| | | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 5 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 5 tetes minyak</p> |
| | | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 15 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 5 tetes minyak</p> |

| | |
|---|---|
|  | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 35 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 35 tetes minyak</p> |
|  | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 45 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 45 tetes minyak</p> |
|  | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 90 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 90 tetes minyak</p> |
|  | <p>Tabung 1= sampel murni Tabung 2 = 1 ml minyak + 110 tetes etanol 95% Tabung 3 = 1 ml etanol 95% + 110 tetes minyak</p> |

TENTANG PENULIS

Penulis merupakan anak bungsu dari tujuh bersaudara yang lahir dari pasangan J. Panjaitan dan M. Simanjuntak. Penulis lahir pada tanggal 23 Juni 1995 di Pintubatu, Silaen, Kabupaten Toba Samosir, Sumatera Utara. Penulis mengenyam pendidikan sekolah dasar di SD Negeri 173568 Pintubatu, kemudian melanjutkan sekolah menengah di SMP N 2 Silaen, dan SMA N 2 Balige. Pada tahun 2013, penulis melanjutkan pendidikan ke perguruan tinggi di jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya, dan memperoleh gelar Sarjana Teknik (S.T) pada tahun 2017 dengan tugas akhir yang berjudul “Pembuatan Biodiesel dari Mikroalga *Chorella* sp. dengan Metode *Microwave-assisted Transesterification* secara *In-situ*”. Kemudian pada tahun 2018, penulis mengambil pendidikan pascasarjana di jurusan dan kampus yang sama pada bidang keahlian teknologi proses, dimana penulisan tesis ini menjadi salah satu parameter bagi penulis dalam memperoleh gelar Magister Teknik (M.T). Satu hal yang menjadi impian penulis adalah mampu untuk mewujudkan penerapan penelitian tesis di tengah masyarakat, sehingga dapat mengembangkan perekonomian terutama di daerah penulis sendiri. Salam akhir dari penulis: “*all things are possible, just do it afraid*”.

Kontak penulis: renovapanjaitan53@gmail.com