

# EKSTRAKSI PEKTIN DARI KULIT KAKAO (*THEOBROMA CACAO L.*) MENGGUNAKAN AMONIUM OKSALAT

## THE EXTRACTION OF PECTIN FROM COCOA (*THEOBROMA CACAO L.*) POD HUSKS USING AMMONIUM OXALATE

Cut Erika<sup>1\*</sup>

<sup>1)</sup> Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh - 23111, Indonesia

<sup>\*</sup>email: cut\_erik4@yahoo.com

### ABSTRACT

*Cocoa (Theobroma cocoa L) is one of the local superior commodities in Aceh Province. The production of cocoa continues to increase significantly every year. Cocoa Pod husk is a waste product of cocoa beans industry, which is containing pectin with concentration ranged between 2-10%. Pectin extraction is one of the potential researches to increase economic value of cocoa pod husks. This study aimed to determine the effect of extraction time and pH on the characteristics of cocoa pod husk pectin. Pectin was extracted from cocoa pod husks using ammonium oxalate, extraction time (60 and 120 min) and pH (2.6, 3.6 and 4.6). The use of ammonium oxalate produced high yield of pectin ranged from 6.63 to 12.75%, moisture content was 7,36 to 10,77%, methoxyl content was 5.19 to 5.70%, anhydrogalacturonic acid of 59.84 to 63.14%, the esterification degree was 48.43 to 51.43 % and relative viscosity was 40 – 186,6 cP. The extraction time for 60 minutes at pH 3,6 showed a higher yield compared to 120 min at pH 4,6. Pectin on the extraction time of 60 minutes at pH 3.6 had the highest relative viscosity was 186,6 cP, and the lowest viscosity of pectin obtained at pH 2.6 and extraction time of 60 min which was 40 cP.*

**Keywords:** *cocoa pod husks, ammonium oxalate, extraction time, pH*

### PENDAHULUAN

Kakao (*Theobroma cacao L.*) merupakan salah satu produk hasil pertanian yang sangat penting dalam ekonomi suatu wilayah. Di Provinsi Aceh, kakao merupakan salah satu komoditi unggulan daerah dan produksinya terus meningkat setiap tahunnya. Menurut data Statistik Perkebunan Indonesia (2009-2011), produksi kakao di Aceh adalah 17.071 ton tahun 2006, 27.295 ton tahun 2008, 29.130 ton tahun 2009 dan 30.339 ton tahun 2010. Produksi ini tersebar hampir diseluruh kabupaten di Provinsi Aceh.

Bagian buah kakao yang mempunyai nilai ekonomis adalah bijinya, sedangkan kulit buah yang merupakan limbah pengolahan dari biji kakao tidak dimanfaatkan. Kulit kakao dapat menimbulkan masalah pencemaran lingkungan karena penggunaannya sangat terbatas dan kadang dibuang begitu saja tanpa penggunaan lebih lanjut. Setiap ton biji kakao kering akan menghasilkan 10 ton kulit kakao berdasarkan berat basah (Adomako 1975). Peningkatan permintaan terhadap biji kakao akan menyebabkan peningkatan jumlah kulit kakao (Redgwell et al. 2003). Selama ini penggunaan limbah kulit kakao hanya terbatas sebagai bahan pembuatan pupuk dan makanan hewan. Mollea et al., 2007 menyatakan bahwa kulit kakao mengandung 9% (basis kering) pectin yang masih lebih rendah dari

kandungan pectin dalam kulit jeruk (30%) dan jeruk pomace (15%).

Pektin merupakan polimer asam D-galakturopiranosil dengan ikatan  $\alpha$ -1.4 glikosidik dan banyak dijumpai di dalam lamella tengah sel-sel tumbuhan (Nelson et al., 1977). Pektin merupakan komponen tambahan penting dalam industri pangan, kosmetika, dan obat-obatan, karena kemampuannya dalam mengubah sifat fungsional produk pangan.

Penelitian terhadap ekstraksi pektin dari sisa buah-buahan seperti kulit, pulp, biji dan lain-lain sudah banyak dilakukan oleh peneliti sebelumnya, namun hasil dan metode yang didapatkan belum maksimal. Sumber pektin komersil yang paling utama adalah kulit jeruk (25-30%), kulit apel kering (15-18%), bunga matahari (15-25%) dan bit gula (10-25%) (Ridley et al, 2001). Adomako (1972) telah melakukan kajian tentang ekstraksi pektin kulit kakao dengan menggunakan asam asetat dan dididihkan selama 20 menit. Rendemen pektin yang diperoleh adalah 8-11%. Rendemen pektin kulit kokao menurut Belfrid (1995) adalah 0.64-1.46%.

Rendemen pektin yang diperoleh sangat dipengaruhi oleh kondisi ekstraksi. Selama ini, media yang digunakan untuk ekstraksi pektin adalah asam seperti asam asetat, asam nitrat, asam klorat dan lain-lain. Hasil penelitian El Nawawi dan Shehata (1987),

pektin tertinggi kulit jeruk diperoleh menggunakan HCl, pH 1.7 dan suhu 90°C selama 120 menit. Koubala et al. (2008a) mengekstraksi pektin dengan menggunakan larutan ammonium oksalat dan menghasilkan rendemen yang tinggi daripada menggunakan asam. Pektin tersebut diekstrak dari kulit mangga. Koubala et al. (2008b) meneruskan penelitian ekstraksi pektin dari kulit ambarella dan jeruk dengan menggunakan HCl, air bebas ion dan pelarut ammonium oksalat. Pelarut ammonium oksalat menghasilkan rendemen yang jauh lebih tinggi (22%) dan berbeda nyata dengan ekstraksi menggunakan HCl (19.4%) dan air bebas ion (15.6%). Dari beberapa hasil penelitian Koubala diperoleh rendemen pektin yang tinggi adalah dengan menggunakan ammonium oksalat. Ia juga menyatakan bahwa pektin yang dihasilkan dengan menggunakan ammonium oksalat mempunyai kadar metoksil yang tinggi dan karakteristik yang baik dalam pembentukan gel.

Oleh karena diperlukan penelitian untuk mengetahui efisiensi penggunaan ammonium oksalat pada konisi ekstraksi yang berbeda (lama ekstraksi dan pH) terhadap rendemen dan sifat-sifat fisikokimia pektin yang diekstrak dari kulit kakao.

## METODOLOGI

### A. Bahan

Kulit kakao yang digunakan berasal dari perkebunan masyarakat di Pidie Jaya berupa kulit kakao dari campuran buah kakao masak dari berbagai varietas yang terdapat di Aceh.

### B. Prosedur Ekstraksi Pektin

#### 1. Persiapan Kulit Kakao

Buah kakao dicuci dengan air keran untuk menghilangkan tanah, pasir, dan kotoran. Buah kakao dipotong terbuka menjadi dua bagian dan biji kakao dipisahkan dari kulitnya. Kulit buah kakao dipotong dadu dengan ketebalan sekitar 0,5 cm dengan menggunakan pisau *stainless steel* yang bertujuan untuk memudahkan proses pengeringan dan penggilingan. Kulit kakao direndam dalam larutan natrium metabisulfit pada suhu 70 °C selama 15 menit untuk meminimalisir reaksi pencoklatan. Selanjutnya potongan kulit kakao ditempatkan pada aluminium foil dan dikeringkan dalam oven pengering selama 12 jam pada temperature 40 ° C. Tahapan akhir yaitu kakao kering digiling menjadi serpihan dengan menggunakan penggiling (*grinder*).

### 2. Ekstraksi Pektin

Ekstraksi dilakukan melalui kondisi lama dan pH ekstraksi yang berbeda. Ekstraksi dilakukan dengan menggunakan amonium oksalat 2,5% selama 60 dan 120 menit pada pH 2,6; 3,6; dan 4,6. Sebanyak 25 g kulit kakao kering dilarutkan dalam 250 mL amonium oksalat pada temperature 85 °C. Larutan asam oksalat 10% digunakan untuk menurunkan pH sampai kondisi pH ekstraksi yang diinginkan sesuai dengan perlakuan. Setelah proses ekstraksi dihentikan, bubur kulit kakao disaring dengan menggunakan kain saring dan diperas sampai filtrat keluar sebanyak mungkin.

### 3. Penggumpalan

Filtrat pektin yang diperoleh kemudian digumpalkan dengan menambahkan 750 mL etanol 96 % (1:3) dan dibiarkan selama 18 jam. Endapan pektin basah disaring dengan kain tipis halus dan ditekan dengan tangan sebanyak mungkin.

### 4. Pencucian/ Pemurnian Pektin Basah

Pektin basah kemudian dimurnikan dengan dicuci tiga kali dengan etanol 96% (setiap kali 100 mL etanol), dan kemudian pektin basah dimurnikan lebih lanjut dengan 50 mL etanol 98 %.

### 5. Pengeringan Pektin dan Pengcilan Ukuran

Pektin basah hasil pemurnian kemudian dikeringkan menggunakan oven vakum pada suhu 40 ° C selama 6 jam. Pektin tersebut kemudian digiling dengan menggunakan *blender* sampai diperoleh ukuran partikel 8 mesh. Sampel kemudian dianalisis untuk sifat fisikokimia memenuhi prosedur analitis umumnya standar.

### C. Analisis Pektin

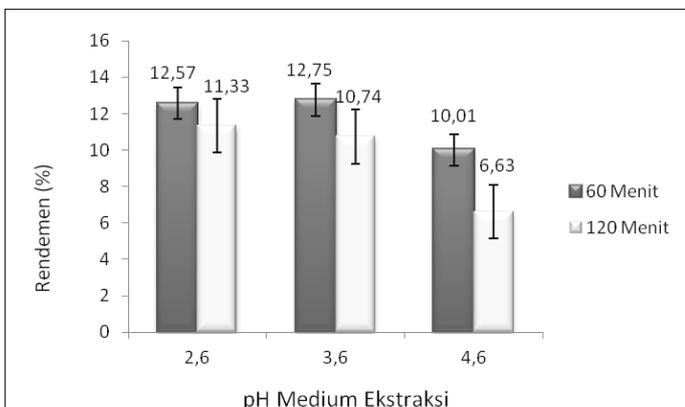
Analisis pektin meliputi: rendemen; kadar air (AOAC, 1990), kandungan metoksil (Owens *et al.* (1952), kandungan asam anhidroglakturonat (Owens *et al.* (1952), dan tingkat pengesteran (Owens *et al.* (1952). Karakterisasi kekentalan relative gel pectin dilakukan dengan melarutkan pektin di dalam air suhu 85 °C dan diukur kekentalan relatifnya pada suhu ruang dengan menggunakan *viscometer Brookfield*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### A. Rendemen

Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen pektin yang dihasilkan dari kulit kakao berkisar antara 6.63 – 11.33% untuk perlakuan lama ekstraksi 60 menit

dan 10.01 – 12.75% (Gambar 1) yang hasilnya lebih tinggi dari rendemen pectin yang dihasilkan dari penelitian Mollea *et al.*, (2007). Rendemen tertinggi diperoleh pada ekstraksi pada pH 3.6 selama 60 menit dan rendemen terendah diperoleh pada pH 4.6 selama 120 menit. Semakin tinggi pH dan lama ekstraksi, rendemen pectin yang dihasilkan semakin rendah.



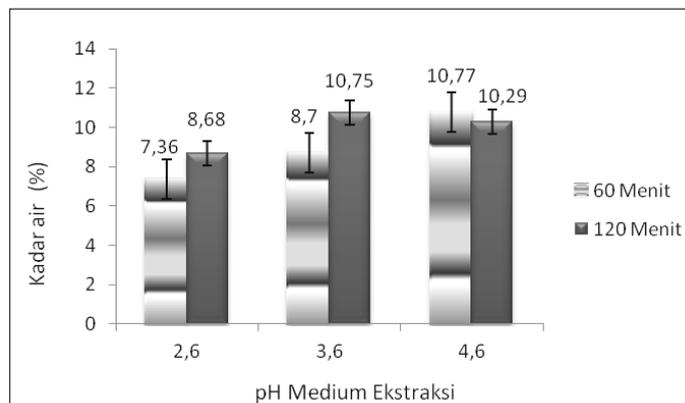
Gambar 1. Hubungan pH dan Waktu Ekstraksi terhadap Rendemen

Mollea *et al.*, (2008) telah menghasilkan pektin dari kulit kakao dengan menggunakan HCl sebagai pelarut dengan lama waktu ekstraksi 60 menit pada berbagai tingkat pH (7, 4, 2,5, 1,5, 1). Rendemen pektin kulit kakao yang dihasilkan adalah berkisar antara 8-9%. Waktu ekstraksi yang terlalu lama akan mengakibatkan terjadinya hidrolisis pektin menjadi asam galakturonat. Pada kondisi asam, ikatan glikosidik gugus metil ester dari pektin cenderung terhidrolisis menghasilkan asam galakturonat (Smith dan Bryant, 1968).

**B. Kadar Air**

Kadar air bahan akan berpengaruh terhadap masa simpan bahan. Tingginya kadar air dalam bahan menyebabkan kerentanan terhadap aktivitas mikroba. Dalam upaya memperpanjang masa simpan, dilakukan pengeringan sampai dengan batas kadar air tertentu. Pengeringan pada suhu rendah bertujuan meminimalkan degradasi pektin.

Pada penelitian ini, pengeringan dilakukan pada oven pengering suhu 40°C selama 8 jam. Kadar air pektin yang dihasilkan berkisar antara 7.36 – 10.77% pada lama ekstraksi 60 menit dan 8.68 – 10.29% pada lama ekstraksi 120 menit. Nilai kadar air tersebut masih berada dalam kisaran nilai kadar air yang diizinkan *The Council Of The European Communities* (1998) yaitu tidak lebih dari 12%. Hubungan perlakuan waktu dan suhu ekstraksi terhadap kadar air pektin dapat dilihat



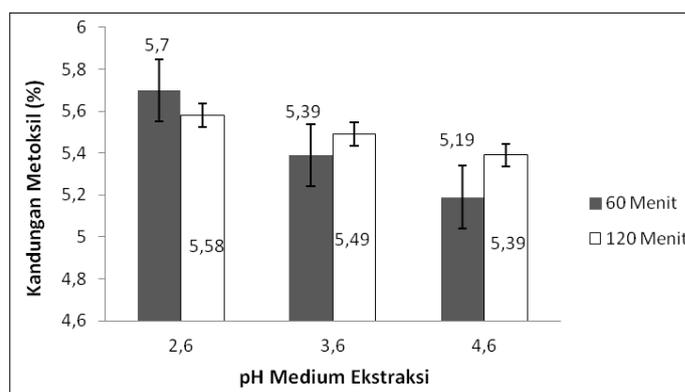
Gambar 2 Hubungan pH dan Lama Ekstraksi terhadap Kadar Air

pada Gambar 2. Kadar air pektin yang dihasilkan pada lama ekstraksi 60 menit secara umum lebih rendah dibandingkan dengan kadar air pektin yang dihasilkan pada lama ekstraksi 120 menit.

**C. Kadar Metoksil**

Pektin disebut bermetoksil tinggi jika memiliki nilai kadar metoksil sama dengan 7% atau lebih. Jika kadar metoksil kurang dari 7% maka pektin disebut bermetoksil rendah (Goycoolea dan Adriana, 2003). Kadar metoksil pektin hasil ekstraksi berkisar antara 5.19 - 5.7%. Grafik hubungan perlakuan waktu dan suhu ekstraksi terhadap kadar metoksil pektin dapat dilihat pada Gambar 3.

Kadar metoksil pektin memiliki peranan penting dalam menentukan sifat fungsional larutan pektin dan dapat mempengaruhi struktur dan tekstur dari gel pektin (Constenla dan Lozano, 2006). Madhav dan Pushpalatha (2002) melaporkan bahwa kandungan metoksil kulit kakao adalah 6.97% dengan *gel grade* 129%. Dalam penelitian ini, peningkatan pH selama proses ekstraksi menyebabkan penurunan kadar metoksil pektin diekstraksi. Kadungan metoksil tertinggi diperoleh pada pektin yang diekstraksi selama 60 menit pada pH 2,6 yaitu 5,7%. Berdasarkan jumlah kelompok



Gambar 3 Hubungan pH dan waktu ekstraksi terhadap kadar metoksil

ester, pektin tersebut dikategorikan pektin metoksil rendah karena kelompok ester yang kurang dari 50% (<7%). Jumlah dan distribusi metoksi-ester pada pektin tergantung pada sumber pektin, prosedur ekstraksi yang digunakan, dan ketersediaan enzim.

#### D. Kadar Asam Anhidrogalakturonat

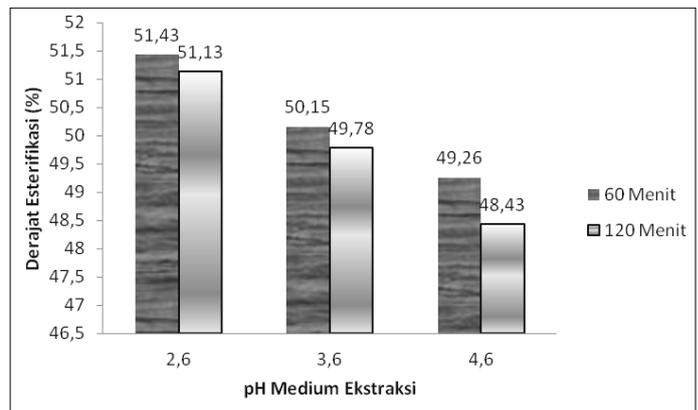
Kadar galakturonat dan muatan molekul pektin memiliki peranan penting dalam menentukan sifat fungsional larutan pektin. Kadar galakturonat dapat mempengaruhi struktur dan tekstur dari gel pektin (Constenla dan Lozano, 2006).

Kandungan asam Poligalakturonat pada pektin kulit kakao berkisar antara 59,84-63,14% (Gambar 4). Kandungan asam galacturonat dalam sampel pektin yang dihasilkan pada berbagai kondisi ekstraksi lebih rendah dari pektin dari jeruk komersial, yang mengandung 70% asam galacturonat (Kravtchenko et al., 1992). Madhav dan Pushpalatha (2002) melaporkan bahwa kandungan AGA kulit kakao adalah 52.84%, sedangkan menurut Adomako (1972), kadar AGA pektin dari kulit kakao adalah 60%.

Semakin lama ekstraksi akan meningkatkan laju reaksi hidrolisis protopektin sehingga kadar galakturonat yang dihasilkan juga semakin meningkat. Salah satu yang menentukan mutu pektin adalah kadar galakturonat. Semakin tinggi nilai kadar galakturonat, maka mutu pectin semakin tinggi. Kelompok asam tersebut bisa dalam bentuk asam bebas, metil ester, garam sodium, kalium, kalsium atau ammonium, dan dalam beberapa kelompok pektin amida (IPPA, 2002).

#### E. Derajat Esterifikasi

Menurut Whistler dan Daniel (1985), derajat esterifikasi merupakan persentase jumlah residu asam D-galakturonat yang gugus karboksilnya teresterifikasi dengan etanol. Nilai derajat esterifikasi pektin diperoleh dari nilai kadar metoksil dan kadar asam galakturonat.



Gambar 5. Hubungan pH dan waktu ekstraksi terhadap derajat esterifikasi

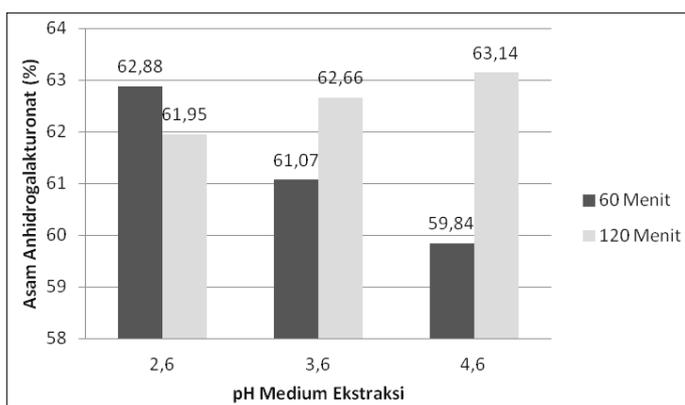
Persentase dari kelompok karboksil teresterifikasi oleh methanol dinamakan derajat esterifikasi (Fennema, 1996).

Derajat esterifikasi pektin dalam penelitian ini berkisar antara 48,43-51,43%. Waktu ekstraksi 60 menit menghasilkan pektin dengan derajat esterifikasi lebih tinggi (49,26-51,43%) dari waktu ekstraksi 120 menit (48,43-51,13%) (Gambar 5). Nilai pH medium ekstraksi dan lama ekstraksi cenderung paling berpengaruh pada derajat esterifikasi (DE) pektin kulit kakao yang dihasilkan. Waktu ekstraksi yang lama akan meningkatkan degradasi gugus metil ester dalam pektin menjadi asam karboksil.

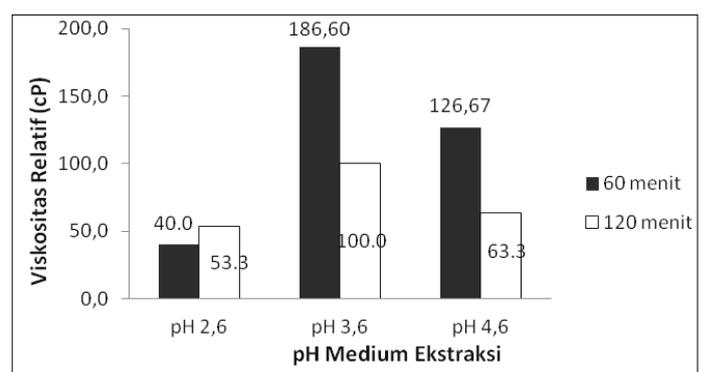
#### F. Viskositas Relatif

Viskositas adalah karakteristik dari makromolekul yang berhubungan langsung dengan kemampuan untuk mengalir, dan tidak langsung berhubungan dengan ukuran dan bentuk molekul (Tanglerpaibul dan Rao, 1987). Viskositas relatif diukur dengan melarutkan pektin dalam air destilat. Viskositas relatif menggambarkan kekuatan gel yang mampu dibentuk oleh pektin.

Viskositas relatif pektin yang dihasilkan adalah bervariasi sesuai dengan kondisi ekstraksi. Viskositas



Gambar 4. Hubungan pH dan waktu ekstraksi terhadap kadar galakturonat



Gambar 6. Hubungan pH dan waktu ekstraksi terhadap viskositas relatif

tertinggi diperoleh pada pectin kulit kakao yang diekstraksi pada pH 3,6, selama 60 menit (186,6 cP) dan viskositas terendah adalah pada pH 2,6 selama 60 menit (40 cP). Pada waktu ekstraksi 60 menit, viskositas pectin meningkat tajam dari 40 cP sampai 186,6 cP dan menurun ke 126,6 cP pada perlakuan pH medium ekstraksi 2,6., 3,6., Dan 3,6 secara berurutan, yang lebih tinggi dibandingkan dengan perlakuan ekstraksi dengan lama waktu ekstraksi 120 menit (Gambar 6). Lama waktu ekstraksi akan meningkatkan kemungkinan terjadinya reaksi depolimerisasi yang akan memperkecil nilai viskositas larutan pectin. Viskositas pectin juga dipengaruhi oleh faktor ekstrinsik seperti suhu, konsentrasi larutan, pH, dan keberadaan garam (Constenla dan Lozano, 2006).

### G. Perbandingan Warna dengan Pektin Komersial

Pektin yang dihasilkan dari ekstraksi dengan pelarut amonium oksalat menghasilkan tepung pektin yang berwarna coklat muda sampai coklat tua. Bila dibandingkan dengan pektin komersial, warna pektin hasil penelitian lebih gelap (Gambar 7).

Reaksi *browning* pada saat pengeringan bahan kulit kakao dapat mempengaruhi warna pektin yang dihasilkan. Kulit kakao yang digunakan merupakan limbah dari pengolahan biji kakao tanpa melalui proses *bleaching* sebelum diekstraksi.



Gambar 7. Perbandingan warna pektin komersial (a) dan pektin dari kulit kakao (b)

### KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, pH medium ekstraksi dan waktu ekstraksi yang berbeda digunakan dalam mengekstrak pektin dari kulit kakao. Kondisi pH medium dan lama ekstraksi cenderung mempengaruhi rendemen pektin dan sifat fisikokimia pektin kulit kakao yang dihasilkan. Kulit buah kakao mengandung pektin dengan jumlah rendemen berkisar antara 6,63-12,75%. Kadar air pektin dalam penelitian ini adalah 7,36-10,77% (telah memenuhi standar mutu pektin komersial), kandungan metoksil berkisar antara 5,19-5,70%, asam

anhidrogalakuronat dengan kisaran 59,84-63,14% dan derajat esterifikasi dengan kisaran 48,43-51,43%. Viskositas pektin diekstraksi sangat beragam antar perlakuan, yaitu berkisar antara 40 cP - 186,6 cP. Viskositas tertinggi (186,6 cP) diperoleh pada pectin yang diekstraksi pada pH ekstraksi 3,6 dan waktu ekstraksi selama 60 menit. Investigasi lebih lanjut diperlukan untuk menentukan kualitas pektin dari kulit buah kakao untuk dapat langsung diaplikasikan sebagai aditif makanan.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih yang tak terhingga kepada Departemen Pendidikan dan Kebudayaan - Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) sebagai penyandang dana dan semua pihak yang telah membantu dan terlibat dalam penelitian ini.

### DAFTAR PUSTAKA

- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Ed. Ke-15. United States of America: Association of Analytical Chemist. Inc.
- Adomako, D. 1972. Cocoa pod husk pectin. *Phytochemistry* 11: 1145-1148
- Adomako, D. 1975. A review of researches into the commercial utilization of cocoa by-product with particular reference to the prospects in Ghana. *Cocoa Marketing Board Newsletter* 61: 12-20.
- Belfrid.1995. Pengaruh pH dan lama ekstraksi terhadap rendemen dan mutu pektin dari kulit buah kakao. Tesis. Fakultas Pertanian-HKBP Nommensen, Medan, Indonesia.
- Constenla, D. & J.E. Lozano. 2006. Kinetic Model of Pectin Demethylation. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1516-89132005000200013](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-89132005000200013)
- El Nawawi, S. A. & Shehata, F. R. 1987. Extraction of pectin from Egyptian orange peel. Factors affecting the extraction. *Biological Wastes* 20: 281-290.
- Fennema. 1996. Food Chemistry. Edisi 3. Marcel Dekker. Inc., New York

- Food Chemical Codex. 1996. Pectins. <http://arjournals.annualreviews.org/doi/abs/>
- Goycoolea, F.M. dan Adriana Cardenas. 2003. Pectins from *Opuntia* Spp., A Short Review. Journal of The Profesional Association for Cactus Development, (J. PACD. 17-29). Mexico
- IPPA (International Pectins Procedures Association). 2002. What is Pectin [http://www.ippa.info/history\\_of\\_pektin.htm](http://www.ippa.info/history_of_pektin.htm)
- Koubala, B.B., Kansci, G, Mbome, L.I, F.T., Crepeau, M.-J., Thibault, J-F. & Ralet, M-C. 2008a. effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectin from "Ameliorée" and "Mango" mango peel. Food Hydrocolloids 22: 1345-1351.
- Koubala, B.B., Mbome, L.I., Kansci, G., Mbiapo, F.T., Crepeau, M.-J., Thibault, J-F. & Ralet, M-C. 2008b. Physicochemical properties of pectin from ambarella peels (*Spondias cytherea*) obtained using different extraction conditions. Food Chem. 106: 1202-1207.
- Kravtchenko, T. P., Voragen, A. G. J., & Pilnik, W. (1992). Analytical composition in three industrial pectin preparations. Carbohydrate Polymers, 18, 17–22.
- Madhav, A. & Pushpalatha, P. B. 2002. Characterization of pectin extracted from different fruit wastes. Journal of Tropica Agric. 40: 53-55.
- Mollea, C., Chiampo, F. & Conti, R. 2008. Extraction and characterisation of pectin from cocoa husk: a preliminary study. Food Chem. 107 : 1353-1356.
- Nelson, D. B., Smith, C.J.B. & Wiles. 1977. Commercially important pectic substance. Inc. Wesport, Connecticut.
- Ridley, B.L., O'Neill, M. A. & Mohnen, D. 2001. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. Phytochem. 57: 929-967.
- Whistler, R.L dan Daniel. 1985. Industrial Gum. Academic Press, New York