

BAB III

DASAR TEORI

1.5 Tanaman Nilam

Tanaman nilam (*Pogostemon cablin Benth.*) merupakan salah satu tanaman penghasil minyak atsiri yang penting, menyumbang devisa lebih dari 50% dari total ekspor minyak atsiri Indonesia. Hampir seluruh pertanaman nilam di Indonesia merupakan pertanaman rakyat yang melibatkan 32.870 kepala keluarga petani (Nuryani, 2006). Indonesia merupakan pemasok minyak nilam terbesar di pasaran dunia dengan kontribusi 70%. Ekspor minyak nilam pada tahun 2004 sebesar 2.074 ton dengan nilai US \$ 27,136 juta. Produksi nilam Indonesia sebesar 2.382 ton, sebagian besar produk minyak nilam diekspor untuk dipergunakan dalam industri parfum, kosmetik, antiseptik dan insektisida. Dengan berkembangnya pengobatan dengan aromaterapi, penggunaan minyak nilam dalam aromaterapi sangat bermanfaat selain penyembuhan fisik juga mental dan emosional. Selain itu, minyak nilam bersifat fixatif (mengikat minyak atsiri lainnya) yang sampai sekarang belum ada produk substitusinya (Nuryani, 2006). Di Indonesia daerah sentra produksi nilam terdapat di Sumatera Barat, Sumatera Selatan, Sumatera Utara, Riau dan Nanggroe Aceh Darussalam, kemudian berkembang di provinsi Lampung, Jawa Barat, Jawa Tengah, Jawa Timur, Kalteng dan daerah lainnya. Luas areal pertanaman nilam pada tahun 2004 sekitar 16.639 ha, namun produktivitas minyaknya masih rendah rata-rata 198,72 kg/ha/tahun (Nuryani, 2006). Dari

hasil pengujian di berbagai lokasi pertanaman petani, kadar minyak berkisar antara 1-2% dari terna kering.

Nilam (*pogostemon sp*) termasuk famili Labiateae, ordo Lamiales, klas Angiospermae dan devissi Spermatophya. Di Indonesia terdapat tiga jenis Nilam yang dapat dibedakan antara lain dari karakter morfologi, kandungan dan kualitas minyak dan ketahanan terhadap cekaman biotik dan abiotik. Ketiga jenis nilam tersebut adalah: 1) *P. Cablin* Benth. Syn. *P. Patchouli* Pellet var. *Suavis* Hook disebut nilam aceh, 2) *P. heyneanus* Benth disebut nilam jawa, *P. Hortenis* Becker disebut nilam sabun. Diantara ketiga jenis nilam tersebut, nilam aceh dan nilam sabun tidak berbunga. Yang paling luas penyebarannya dan banyak dibudidayakan adalah nilam aceh, karena kadar minyak dan kualitas minyaknya lebih tinggi dari kedua jenis yang lainnya (Nuryani, 2006).



Gambar 1. Jenis tumbuhan nilam (sumber: Google)

Nilam Aceh diperkirakan daerah asalnya Filipina atau Semenanjung Malaya. Setelah sekian lama berkembang di Indonesia, tidak tertutup

kemungkinan terjadi perubahan-perubahan dari sifat dasarnya. Dari hasil eksplorasi ditemukan bermacam-macam tipe yang berbeda baik karakteristik morfologinya, kandungan minyak, sifat kimia minyak dan sifat ketahanannya terhadap penyakit dan kekeringan. Nilam Aceh berkadar minyak tinggi ($> 2,5\%$) sedangkan nilam Jawa rendah ($< 2\%$) (Anonim, 2013).

Disamping nilam Aceh, di beberapa daerah di Jawa Tengah dan Jawa Timur petani mengusahakan juga nilam Jawa. Nilam Jawa berasal dari India, disebut juga nilam kembang karena dapat berbunga. Ciri-ciri spesifik yang dapat membedakan nilam Jawa dan nilam Aceh secara visual yaitu pada daunnya. Permukaan daun nilam Aceh halus sedangkan nilam Jawa kasar. Tepi daun nilam Aceh bergerigi tumpul, pada nilam Jawa bergerigi runcing, ujung daun nilam Aceh runcing, nilam Jawa meruncing. Nilam Jawa lebih toleran terhadap nematoda dan penyakit layu bakteri dibandingkan nilam Aceh, karena antara lain disebabkan oleh kandungan fenol dan ligninnya lebih tinggi dari pada nilam Aceh (Anonim, 2013)

1.6 Proses Penyulingan

Proses membuat minyak nilam sebenarnya sangat sederhana dan tidak rumit. Hanya memang untuk alat – alatnya agak mahal karena hampir semua memerlukan bahan dari *stainlesssteel* agar awet dan higienis. Penyulingan minyak nilam dapat dilakukan dengan tiga cara, yaitu di rebus, di kukus, dan di uap (Anonim, 2013).

3.2.1 Di rebus

Penyulingan direbus, daun nilam kering dimasukkan dalam ketel berisi air dan dipanasi. Kapasitas ketel penyulingan bervariasi, mulai dari 200 – 2.000 l. Ketel dibuat dari bahan antikorosi, seperti stainless steel, besi, atau tembaga berlapis aluminium. Dari ketel akan keluar uap, kemudian dialirkan lewat pipa yang terhubung dengan kondensor (pendingin). Uap berubah menjadi air. Air yang sesungguhnya merupakan campuran air dan minyak itu akan menetes di ujung pipa dan ditampung dalam wadah. Selanjutnya, dilakukan proses pemisahan sehingga diperoleh minyak nilam murni.

3.2.2 Di kukus

Penyulingan dikukus, mirip cara pertama, hanya saja antara daun nilam dan air dibatasi saringan berlubang. Daun nilam diletakkan di atas saringan, sementara air berada di bawahnya.

3.2.3 Di uap

Sementara sistem penyulingan uap menjamin kesempurnaan produksi minyak atsiri. Pada sistem ini bahan tidak kontak langsung dengan air maupun api. Prinsipnya, uap bertekanan tinggi dialirkan dari ketel perebus air ke ketel berisi daun nilam (ada dua ketel). Uap air yang keluar dialirkan lewat pipa menuju kondensor hingga mengalami proses kondensasi. Cairan (campuran air dan minyak) yang menetes ditampung, selanjutnya dipisahkan untuk mendapatkan minyak nilam. Pada umumnya petani nilam memakai teknik uap karena hasilnya yang paling bagus, seperti kelompok tani di Kulon Progo Yogyakarta dan kelompok tani nilam di Kuningan, Jawa Barat, memakai sistem penyulingan uap

berkapasitas 100 kg per ketel. Hasilnya 2,2 kg – 2,8 kg minyak nilam untuk sekali penyulingan selama delapan jam (terbagi atas empat tahap). Masing-masing tahap lamanya dua jam. Sekali menyuling menghabiskan bahan bakar minyak tanah 40 l (Anonim 2013).

3.2.4 *Water Bubble*

Destilasi *water bubble* adalah metode penyulingan minyak atsiri yang belum banyak dikenal masyarakat. Metode ini memanfaatkan dua sumber panas. Sehingga uap yang menembus minyak dalam jaringan daun nilam akan lebih besar dan lebih mudah untuk terangkat ke atas menuju kondensor, sehingga mampu memaksimalkan destilasi minyak atsiri nilam. Penyulingan dengan metode destilasi *Water Bubble* diharapkan mampu meningkatkan mutu minyak nilam dengan kadar patchoulol yang tinggi (Herliana, 2015).

1.7 Spektrometer Serapan Atom (SSA)

Spektrometri atomik adalah metode pengukuran spektrum yang berkaitan dengan serapan dan emisi atom. Bila suatu molekul mempunyai bentuk spektra pita, maka suatu atom mempunyai spektra garis. Atom-atom yang terlibat dalam metode pengukuran spektrometri atomik haruslah atom-atom bebas yang garis spektranya dapat diamati. Pengamatan garis spektra yang spesifik ini dapat digunakan untuk analisis unsur baik secara kualitatif maupun kuantitatif.

Absorpsi (serapan) atom adalah suatu proses penyerapan bagian sinar oleh atom-atom bebas pada panjang gelombang (λ) tertentu dari atom itu sendiri sehingga konsentrasi suatu logam dapat ditentukan. Karena absorbansi sebanding

dengan konsentrasi suatu analit maka metode ini dapat digunakan untuk menganalisis konsentrasi lebih dari 62 jenis unsur logam.

Teknik Spektrometri Serapan Atom (SSA) dikembangkan oleh suatu tim peneliti kimia Australia pada tahun 1950-an, yang dipimpin oleh Alan Walsh, di CSIRO (*Commonwealth Science and Industry Research Organization*) bagian kimia fisik di Melbourne, Australia.

Prinsip dari metode SSA terletak pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat dari unsurnya. Misalkan uranium pada 358.5 nm, sedang kalium pada 766.5 nm. Cahaya pada panjang gelombang ini mempunyai energi yang cukup untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi (Khopkar, 1990).

Metode SSA ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah, teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional, pada metode konvensional emisi tergantung pada sumber eksitasi bila eksitasi dilakukan secara termal maka ia akan tergantung pada temperatur sumber. Selain itu eksitasi termal tidak selalu spesifik, dan eksitasi secara serentak terjadi pada berbagai spesies dalam suatu campuran. Sedangkan dengan nyala, eksitasi unsur-unsur dengan tingkat energi eksitasi yang rendah dapat dimungkinkan, tentu saja perbandingan banyaknya atom yang

tereksitasi terhadap atom yang berada pada tingkat dasar harus cukup besar, karena metode serapan atom hanya tergantung pada perbandingan ini dan tidak bergantung pada temperatur. Metode serapan sangatlah spesifik, logam-logam yang membentuk campuran kompleks dapat dianalisis dan selain itu tidak selalu diperlukan sumber energi yang besar (Khopkar, 1990).

Kelebihan dari spektrofotometri serapan atom ini antara lain: kecepatan analisisnya yang tinggi, ketelitiannya sampai tingkat runtu dan tidak memerlukan pemisahan pendahuluan karena kemungkinan penentuan satu unsur dengan kehadiran unsur lain dapat dilakukan asalkan katoda berongga yang diperlukan tersedia. Spektrometri serapan atom dapat digunakan sampai enam puluh satu logam.

3.3.1 Prinsip Spektroskopi Serapan atom (SSA)

Prinsip dasar Spektrofotometri serapan atom adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. Spektrofotometri serapan atom merupakan metode yang sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah (Khopkar, 1990).

Dalam metode ini, analisa didasarkan pada pengukuran intensitas sinar yang diserap oleh atom sehingga terjadi eksitasi, untuk dapat terjadinya proses absorpsi atom diperlukan sumber radiasi monokromatik dan alat untuk menguapkan sampel sehingga diperoleh atom dalam keadaan dasar dari unsur yang diinginkan (Khopkar, 1990).

Spektrofotometri Serapan Atom adalah spektroskopi yang berprinsip pada serapan cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Cahaya pada panjang gelombang tertentu mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Dengan absorpsi energi, terdapat lebih banyak energi yang akan dinaikkan dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi dengan tingkat eksitasi yang bermacam-macam. SSA berkerja berdasarkan pada pengupan larutan sampel, kemudian logam yang terkandung didalamnya diubah menjadi atom bebas. Atom tersebut mengabsorpsi radiasi dari sumber cahaya yang dipancarkan oleh lampu katoda (*Hollow Cathode Lamp*) yang mengandung energi radiasi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom (Khopkar, 1990).

Beberapa logam yang terkandung dalam sampel dapat ditentukan secara langsung dengan menggunakan SSA tetapi ada beberapa gangguan kimia yang menyebabkan sampel harus diperlakukan khusus terlebih dahulu. Gangguan kimia ini disebabkan oleh kurangnya penyerapan loncatan atom dalam kombinasi molekul dalam *flame*. Hal ini terjadi karena *flame* tidak cukup panas untuk memecah molekul atau pada saat pemecahan atom, dioksidasi segera menjadi senyawa yang tidak terpecah segera pada temperatur *flame*. Beberapa gangguan dapat dikurangi atau dihilangkan dengan penambahan elemen atau senyawa khusus pada larutan sampel. Gangguan kimia tersebut antara lain:

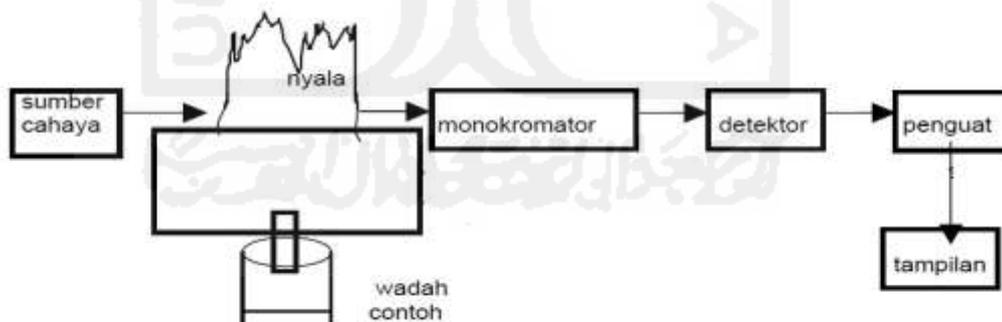
1. Pembentukan senyawa stabil

Pembentukan senyawa stabil menyebabkan disosiasi analit tidak bercampur. Gangguan kimia ini dapat diatasi dengan menaikkan suhu nyala, menggunakan zat pembebas (*releasing agent*) dan ekstraksi analit atau unsur pengganggu.

2. Ionisasi

Ionisasi dapat dicegah dengan menambahkan ion yang lebih mudah terionisasi untuk menahan ionisasi analit. Unsur-unsur yang dapat ditentukan dengan SSA lebih dari 60 unsur logam atau metalloid dengan konsentrasi 10 ppm. Setiap unsur logam yang dideteksi menggunakan SSA mempunyai kondisi optimum yang berbeda-beda (Khopkar, 1990).

Menurut Day dan Underwood (1989), skema umum instrumentasi spektroskopi serapan atom sebagai berikut:



Gambar 2. Skema Alat SSA

Aspek kuantitatif dari metode spektrofotometri diterangkan oleh hukum Lambert-Beer, yaitu:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ atau } A = a \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Dimana :

A = Absorbansi

ϵ = Absorptivitas molar (mol/L)

a = Absorptivitas (gr/L)

b = Tebal nyala (nm)

c = Konsentrasi (ppm)

Absorptivitas molar (ϵ) dan absorptivitas (a) adalah suatu konstanta dan nilainya spesifik untuk jenis zat dan panjang gelombang tertentu, sedangkan tebal media (sel) dalam prakteknya tetap. Dengan demikian absorbansi suatu spesies akan merupakan fungsi linier dari konsentrasi, sehingga dengan mengukur absorbansi suatu spesies konsentrasinya dapat ditentukan dengan membandingkannya dengan konsentrasi larutan standar (Siregar, 2009).

1.8 Kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS)

Prinsip dari GC-MS adalah pemisahan komponen-komponen dalam campurannya dengan kromatografi gas dan tiap komponen dapat dibuat spektrum massa dengan ketelitian yang lebih tinggi. Hasil pemisahan dengan kromatografi gas dihasilkan kromatogram sedangkan hasil pemeriksaan spektrometri massa masing-masing senyawa disebut spektrum.

3.4.1 Kromatografi Gas

Kromatografi gas dapat dipakai untuk setiap campuran yang sebagian komponennya atau akan lebih baik lagi jika semua komponennya mempunyai tekanan uap yang berarti pada suhu yang dipakai untuk pemisahan. Tekanan uap atau keatsirian memungkinkan komponen menguap dan bergerak bersama-sama dengan fase gerak yang berupa gas. Waktu yang diperlukan untuk memisahkan campuran sangat beragam, tergantung banyaknya komponen dalam suatu campuran, semakin banyak komponen yang terdapat dalam suatu campuran maka waktu yang diperlukan semakin lama. Komponen campuran dapat diidentifikasi berdasarkan waktu tambat (waktu retensi) yang khas pada kondisi yang tepat. Waktu tambat adalah waktu yang menunjukkan berapa lama suatu senyawa tertahan dalam kolom pada peralatan dari kromatografi gas. Dalam melakukan analisa ini sangat diperlukan kondisi yang tepat sehingga beberapa parametrik berikut perlu dipedomani.

A. Memilih Sistem

Dalam *kromatografi* gas terdapat empat peubah utama yaitu gas pembawa, jenis kolom dan fase diam dan suhu untuk pemisahan.

Gas Pembawa. Faktor yang mempengaruhi suatu senyawa bergerak melalui kolom kromatografi gas ialah keatsirian yang merupakan sifat senyawa itu dan aliran gas melalui kolom. Nitrogen, helium, argon, hidrogen dan karbon dioksida merupakan gas yang sering digunakan sebagai gas pembawa karena tidak reaktif serta dapat dibeli dalam keadaan murni dan kering dalam tangki bervolume besar dan bertekanan tinggi.

Detektor. Detektor pilihan pertama untuk kromatografi gas adalah detector ionisasi nyala (DIN) yang memiliki kepekaan yang tinggi untuk beberapa jenis senyawa.

Fase Cair Diam. Dua segi fase harus diketahui, pertama, bagaimana cairan ditahan dalam kolom yaitu cairan itu disapukan pada permukaan serbuk padat dalam kolom, dan yang kedua yaitu sifat kimia dari cairan itu.

B. Sistem

Suhu Kolom. Kromatografi gas didasarkan pada dua sifat senyawa yang dipisahkan, kelarutan senyawa itu dalam cairan tertentu dan tekanan uapnya atau keatsiriannya. Karena tekanan uap bergantung langsung pada suhu, suhu merupakan faktor utama dalam kromatografi gas. Suhu kolom berkisar antara $100^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$, tergantung sifat bahannya. Secara umum, pemisahan yang baik diperoleh pada suhu rendah. Sebagai patokan dapat dipakai bahwa setiap kenaikan suhu 30°C waktu tambat menjadi setengahnya.

Gas Pembawa. Laju aliran gas tergantung pada diameter kolom. Aliran berbanding lurus dengan penampang kolom dan penampang bergantung pada jari-jari pangkat dua (μr^2). Misalnya jika pemisahan yang baik dengan kolom 2 mm pada aliran 20 ml/menit, maka untuk menghasilkan hasil yang sama dengan kolom 4 mm diperlukan aliran 80 ml/menit. Untuk mendapatkan system kolom yang optimal yaitu dengan cara mengatur laju aliran gas dan menghasilkan tingkat puncak yang maksimum.

Kolom. Ada dua kolom dalam kromatografi gas yaitu : kolom kemas, terdiri atas fase cair berdiameter 1-3 mm dan panjangnya 2 m, kolom kapiler ;

berdiameter 0,02 - 0,2 mm dan panjangnya 15-25 m, yang berfungsi sebagai penyangga lembam untuk fase diam cair.

Detektor. Detektor adalah gawai yang ditempatkan pada ujung kolom kromatografi gas yang menganalisis aliran gas yang keluar dan memberikan data kepada perekam data yang menyajikan hasil kromatogram secara grafis. DHB (Detektor hantar bahang); didasarkan pada bahang dipindahkan dari benda panas dengan laju yang bergantung pada susunan gas yang mengelilingi benda panas. Daya hantar ini merupakan fungsi dari laju pergerakan molekul gas. Gas yang mempunyai bobot molekul yang rendah mempunyai daya hantar paling tinggi.

Detektor Ionisasi Nyala (DIN); pendeteksian DIN ialah jika dibakar, senyawa organik terurai membentuk pecahan sederhana bermuatan positif, biasanya terdiri atas satu karbon. Pecahan ini meninggikan daya hantar tempat lingkungan nyala, dan peningkatan daya hantar ini dapat diukur dengan mudah dan direkam.

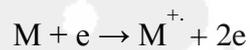
C. Penanganan Sinyal

Data Kualitatif; data kromatografi gas biasanya terdiri atas waktu tambat berbagai komponen campuran. Waktu tambat diukur mulai dari titik penyuntikan sampai ketitik maksimum puncak dan sangat khas untuk senyawa tertentu dan pada kondisi tertentu. Komponen tertentu didalam campuran dapat dipisahkan dengan cara spiking jika tersedia senyawa murninya. Senyawa murni ditambahkan kedalam cuplikan yang diduga mengandung senyawa itu dan cuplikan dikromatografi.

Data Kuantitatif; Pengukuran sebenarnya yang dilakukan pada kertas grafik ialah pengukuran luas puncak. Jika puncak itu simetris atau berupa kurva Gauss tinggi puncak dapat dipakai untuk mengukur luas puncak.

3.4.2 Spektroskopi Massa

Spektrum massa biasa diambil pada energi berkas elektron sebesar 70 elektron volt. Kejadian tersederhana ialah tercampaknya satu elektron dari satu molekul dalam fasa gas oleh sebuah elektron dalam berkas elektron dan membentuk suatu ion molekul yang merupakan suatu kation radikal (M^+).



Suatu spektrum massa menyatakan massa-massa sibir-sibir bermuatan positif terhadap (konsentrasi) nisbinya. Puncak paling kuat (tinggi) pada spekturm disebut puncak dasar (*base peak*), dinyatakan dengan nilai 100 % dan kekuatan (tinggi x faktor kepekaan) puncak-puncak lain, termasuk puncak ion molekulnya, dinyatakan sebagai persentase puncak dasar tersebut. Puncak ion molekul biasanya merupakan puncak-puncak dengan bilangan massa tertinggi, kecuali jika terdapat puncak-puncak isotop.

A. Penentuan Rumus Molekul

Penentuan rumus molekul yang mungkin dari kekuatan puncak isotop hanya dapat dilakukan jika puncak ion molekul termaksud cukup kuat hingga puncak tersebut dapat diukur dengan cermat sekali.

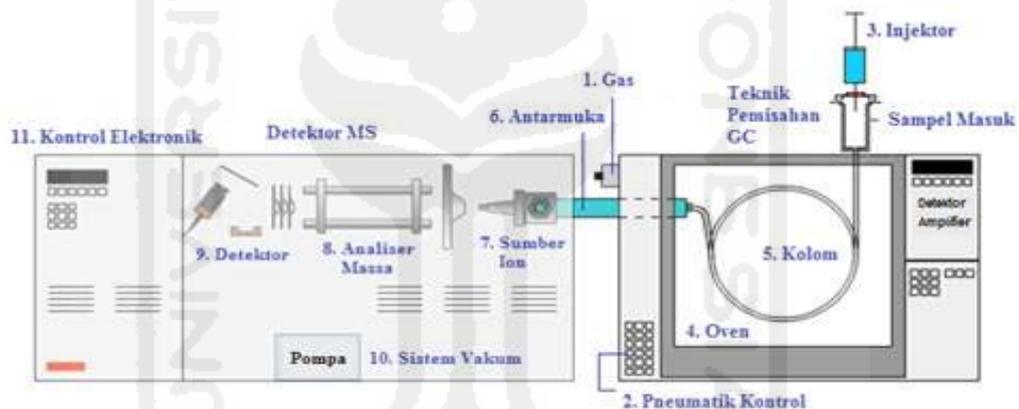
Misalnya suatu senyawa mengandung 1 atom karbon. Maka untuk tiap 100 molekul yang mengandung satu atom $^{12}_6\text{C}$, sekitar 1,08 % molekul mengandung satu atom $^{13}_6\text{C}$. Karenanya molekul-molekul ini akan menghasilkan sebuah puncak $M + 1$ yang besarnya 1,08 % kuat puncak ion molekulnya; sedangkan atom-atom ^2_1H yang akan memberikan sumbangan tambahan yang amat lemah juga pada puncak $M + 1$ itu. Jika suatu senyawa mengandung sebuah atom sulfur, puncak $M + 2$ akan menjadi 4,4 % puncak induk, demikian juga atom Cl puncak $M + 2$ akan menjadi 25% disebabkan Cl memiliki isotop $^{35}_{17}\text{Cl}$ 75% dan $^{37}_{17}\text{Cl}$ sebanyak 25%.

B. Pengenalan Puncak Ion Molekul

Ada dua hal yang menyulitkan pengidentifikasian puncak ion molekul yaitu :

1. Ion molekul tidak nampak atau amat lemah. Cara penanggulangannya ialah mengambil spektrum pada kepekaan maksimum, jika belum diketahui dengan jelas dapat juga dilihat berdasarkan pola pecahnya.
2. Ion molekul nampak tetapi cukup membingungkan karena terdapatnya beberapa puncak yang sama atau lebih menonjol. Dalam keadaan demikian, pertama-tama soal kemurnian harus dipertanyakan. Jika senyawa memang sudah murni, masalah yang lazim ialah membedakan puncak ion molekul dari puncak $M-1$ yang lebih menonjol. Satu cara yang bagus ialah dengan mengurangi energy berkas elektron penembak mendekati puncak penampilan.

Kuat puncak ion molekul tergantung pada kemantapan ion molekul. Ion-ion molekul paling mantap adalah dari sistem aromatik murni. Secara umum golongan senyawa-senyawa berikut ini akan memberikan puncak-puncak ion menonjol: senyawa aromatik (alkana terkonjugasi), senyawa lingkar sulfida organik (alkana normal, pendek), merkaptan. Ion molekul biasanya tidak nampak pada alkohol alifatik, nitrit, nitrat, senyawa nitro, nitril dan pada senyawa-senyawa bercabang. Puncak-puncak dalam arah M-3 sampai M-14 menunjukkan kemungkinan adanya kontaminasi.



Gambar 3. Skema Alat GC-MS