KONVERSI METIL KAVIKOL DALAM MINYAK RUKU-RUKU (*Ocimum tenuiflorum*) DENGAN METODE MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai gelar Sarjana Sains (S.Si.) pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia Jogjakarta



disusun oleh:

NEVI FILANTY
No. Mahasiswa: 11 612 030

PROGRAM STUDI KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
JOGJAKARTA
2018

KONVERSI METIL KAVIKOL DALAM MINYAK RUKU-RUKU (*Ocimum tenuiflorum*) DENGAN METODE MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)

oleh:

NEVI FILANTY
No. Mahasiswa: 11 612 030

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian Skripsi
Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

Tanggal: ……

Dewan Penguji	Tanda tangan
1. Dr. Dwiarso Rubiyanto, S.Si., M.Si.	…….
2. Dr. Tatang Shabur Julianto, S.Si., M.Si.	…….
3. Argo Khoirul Anas, S.Si., M.Sc.	…….
4. M. Arsyik Kurniawan S., S.Si., M.Sc.	…….

Mengetahui,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia

(Prof. Riyanto, S.pd., M.Si., Ph.D.)

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Demi Allah, saya akui penelitian ini adalah hasil kerja saya sendiri kecuali nukilan dan ringkasan yang setiap satunya telah saya jelaskan sumbernya. Jika di kemudian hari ternyata terbukti pengakuan saya ini tidak benar dan melanggar peraturan yang sah dalam karya tulis dan hak kekayaan intelektual, maka saya menerima sanksi yang telah ditetapkan oleh pihak Universitas.

Yogyakarta, 24 November 2020



Nevi Filanty

11612030

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas berkah dan rahmat-Nya, sehingga Penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **KONVERSI METIL KAVIKOL DALAM MINYAK RUKU-RUKU (*Ocimum tenuiflorum*) DENGAN METODE MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)**.

Keberhasilan penyusunan laporan skripsi ini sangat dipengaruhi oleh berbagai pihak. Oleh karenanya pada kesempatan ini, Penulis menyampaikan terima kasih kepada berbagai pihak yang telah memberikan kontribusi positif dalam pembuatan karya tulis ini, yaitu:

1. Kedua orang tua yang tak henti-hentinya mendukung dan mendoakan.
2. Bapak Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
3. Bapak Dr. Dwiarso Rubiyanto, S.Si., M.Si. selaku Ketua Program Studi Kimia dan Pembimbing I.
4. Bapak Dr. Tatang Shabur Julianto, S.Si., M.Si. selaku Pembimbing II.
5. Bapak Argo Khoirul Anas, S.Si., M.Sc. selaku Penguji I.
6. Bapak M. Arsyik Kurniawan S., S.Si., M.Sc. selaku Penguji II.
7. Serta teman-teman yang selalu mendoakan kelancaran selama penyusunan skripsi ini.

Penulis telah melakukan berbagai upaya untuk menyajikan skripsi ini dengan baik, namun Penulis menyadari masih terdapat kekurangan. Untuk itu,

Penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun sebagai perbaikan di masa yang akan datang.

Akhirnya, dengan segala kekurangan yang ada, Penulis berharap semoga karya tulis ini dapat memberikan manfaat. Aamiin.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb.

Jogjakarta, 28 Desember 2018

Nevi Filanty
11 612 030

KONVERSI METIL KAVIKOL DALAM MINYAK RUKU-RUKU (*Ocimum tenuiflorum*) DENGAN METODE MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)

INTISARI

Nevi Filanty

NIM 11 612 030

Telah dilakukan penelitian tentang penerapan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*) pada minyak ruku-ruku (*Ocimum tenuiflorum*). Dalam penelitian ini, KF/Al_2O_3 digunakan sebagai katalis dan etilen glikol sebagai pelarut. Katalis dianalisis menggunakan instrumen FTIR. Hasil menunjukkan bahwa ada tiga spektrum: K_3AlF_6, KOH dan K_2CO_3 yang ditemukan pada katalis. Hasil berat optimasi diperoleh 2 gr pada KF/Al_2O_3. Minyak ruku-ruku terdiri dari tiga puluh lima senyawa yang mengandung metil kavikol sebagai komponen utama. Setelah reaksi, sebagian dari metil kavikol terkonversi menjadi trans-anetol.

Kata kunci: ruku-ruku, KF/Al_2O_3, etilen glikol, MAOS

CONVERSION METHYL CHAVICOL IN RUKU-RUKU (*Ocimum tenuiflorum*) ESSENTIAL OIL WITH MAOS METHOD (Microwave Assisted Organic Synthesis)

ABSTRACT

Nevi Filanty

NIM 11 612 030

The application of MAOS method (Microwave Assisted Organic Synthesis) on ruku-ruku (*Ocimum tenuiflorum*) essential oil has been research. In this research, the KF/Al_2O_3 was used as a catalyst using and ethylen glicol as solvent. The catalyst was analyzed by FTIR instrument. The results show that there are three spectra: K_3AlF_6, KOH and K_2CO_3 which are found on the catalyst. The result of optimization weight were obtained 2 gr at KF/Al_2O_3. Ruku-ruku essential oil consist of thirty five compounds containing methyl chavicol as the main compound. After the reaction, partly of methyl chavicol is converted to trans-Anetol.

Keywords: ruku-ruku, KF/Al_2O_3, ethylen glicol, MAOS

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ..... **i**

HALAMAN PENGESAHAN .....… **ii**

KATA PENGANTAR …… **iii**

INTISARI ……. **v**

ABSTRACT …… **vi**

DAFTAR ISI ..... **vii**

DAFTAR GAMBAR ..... **x**

DAFTAR TABEL ..... **xi**

BAB I PENDAHULUAN **1**

1.1 Latar belakang 1

1.2 Perumusan masalah 3

1.3 Tujuan penelitian 3

1.4 Manfaat penelitian 3

BAB II TINJAUAN PUSTAKA **4**

BAB III DASAR TEORI **6**

3.1 Minyak atsiri 6

3.2 Ruku-ruku 7

3.3 KF/Al_2O_3 .....……. 10

3.4 Penguapan .....…… 12

3.4.1 Cara umum penyulingan .....…… 13

3.5 Gelombang mikro 16

3.5.1 Instrumentasi oven *microwave* 17

3.5.2 Gelombang mikro dalam sintesis senyawa organik 18

3.6 Spektrofotometer *Fourier Transformed Infra Red* (FTIR) 19

3.6.1 Prinsip dasar spektroskopi FTIR 19

3.6.2 Cara kerja alat spektrofotometer FTIR..... 24

3.6.3 Kegunaan spektrofotometer Infra merah 27

3.7 Kromatografi gas 29

3.8 Spektroskopi massa 31

3.9 *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) 33

BAB IV METODE PENELITIAN 35

4.1 Alat dan bahan 35

4.1.1 Alat 35

4.1.2 Bahan 35

4.2 Cara Kerja 36

4.2.1 Pengambilan minyak ruku-ruku dengan metode distilasi uap 36

4.2.2 Preparasi KF/Al_2O_3 37

4.2.3 Penerapan metode MAOS pada minyak ruku-ruku dengan KF/Al_2O_3 37

BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN 39

5.1 Pengambilan minyak ruku-ruku dengan metode distilasi uap ... 39

5.2 Analisis minyak ruku-ruku dan metil kavikol standar 39

5.3 Karakterisasi KF/Al_2O_3 42

5.4 Penerapan metode MAOS pada minyak ruku-ruku dengan KF/Al_2O_3 …… 44

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN 50

6.1 Kesimpulan …… 50

6.2 Saran ……. 50

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Tanaman ruku-ruku .....…… 7

Gambar 2. Struktur kimia metil kavikol 9

Gambar 3. Mekanisme reaksi katalis heterogen …… 12

Gambar 4. Alat penyulingan uap …… 16

Gambar 5. Vibrasi goyangan, vibrasi guntingan, vibrasi kibasan dan vibrasi pelintiran …… 23

Gambar 6. Regangan simetri dan regangan asimetri 23

Gambar 7. Skema alat spektrofotometer infra merah 25

Gambar 8. Kromatografi gas minyak ruku-ruku …… 40

Gambar 9. Spektrometri massa metil kavikol …… 41

Gambar 10. Kromatografi gas metil kavikol standar ……. 42

Gambar 11. Hasil analisis KF, Al_2O_3 dan KF/Al_2O_3 ……. 43

Gambar 12. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak filtrat …… 46

Gambar 13. Spektrometri massa anetol ……. 47

Gambar 14. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak residu ……. 48

Gambar 15. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak filtrat …… 49

Gambar 16. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak residu ……. 50

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Daerah spektrum infra merah 21

Tabel 2. Tabel korelasi IR 28

Tabel 3. Komposisi kimia minyak ruku-ruku …… 40

Tabel 4. Produk reaksi ekstrak filtrat …… 49

Tabel 5. Produk reaksi ekstrak residu …… 50

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Sebelum Perang Dunia II, bahkan hingga sekarang, Indonesia menduduki peringkat tertinggi dalam perdagangan untuk sejumlah minyak atsiri. Indonesia merupakan penghasil sejumlah minyak atsiri seperti minyak sereh, minyak daun cengkeh, minyak kenanga, minyak akar wangi, minyak kayu cendana, minyak nilam, dan sebagainya. Kebanyakan minyak atsiri tersebut diekspor atau dijual ke luar negeri ke negara Jepang, Amerika Serikat, Inggris dan Eropa. Sejauh yang penulis ketahui belum banyak pengusaha atau industri di Indonesia yang memproses lebih lanjut bahan dasar minyak atsiri tersebut menjadi bahan setengah jadi atau produk yang memiliki nilai ekonomi lebih tinggi. Memang kalau diperhatikan secara sepintas dengan menjual bahan dasar minyak atsiri tersebut akan segera mendapatkan uang bahkan keuntungan. Namun tidak disadari bahwa kemudian kita membeli produk yang berasal dari bahan baku minyak atsiri tersebut dengan harga yang berlipat. Hal ini kemudian yang menggugah penulis apakah kita tidak mampu memprosesnya sendiri. Berdasarkan studi dan percobaan-percobaan yang berskala laboratorium ternyata proses kimia terhadap minyak atsiri seperti yang dilakukan di luar negeri dapat dikerjakan oleh pakar-pakar kimia kita sendiri (Sastrohamidjojo, 2004).

Minyak atsiri atau disebut juga minyak eteris adalah minyak yang bersifat mudah menguap, yang terdiri dari campuran zat yang mudah menguap, dengan

komposisi dan titik didih yang berbeda-beda. Setiap substansi yang dapat menguap memiliki titik didih dan tekanan uap tertentu dan hal ini dipengaruhi oleh suhu; pada umumnya tekanan uap ini sangat rendah untuk persenyawaan yang memilikinya titik didih sangat tinggi. Selanjutnya intensitas suatu bau (harum yang dihasilkan, dengan beberapa kekecualian pada kondisi tertentu) merupakan manifestasi dari sifat mudah menguap persenyawaan yang menghasilkan bau harum tersebut (Guenther, 1987).

Ruku-ruku atau *Ocimum tenuiflorum* merupakan tanaman terna yang tergolong familia lamiaceae. Tanaman ini mirip dengan kemangi sehingga orang sering salah kaprah. Ruku-ruku biasanya digunakan untuk masakan Minangkabau yang berupa gulai. Masyarakat Minangkabau mempercayai tumbuhan ini berkhasiat untuk penyakit darah tinggi dan jantung. Tanaman ruku-ruku merupakan salah satu penghasil metil kavikol dengan kadar yang tinggi. Metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*) dengan katalis KF/Al_2O_3 juga telah diterapkan terhadap senyawa metil kavikol murni yang telah diisolasi dari minyak atsirinya. Pada penelitian ini dilakukan reaksi terhadap minyak ruku-ruku yang memiliki komponen penyusun paling dominan metil kavikol secara langsung tanpa diisolasi terlebih dahulu.

1.2 Perumusan masalah

1. Bagaimana meningkatkan rendemen minyak ruku-ruku dengan metode distilasi?
2. Bagaimana memperoleh kondisi optimum untuk produk konversi minyak ruku-ruku dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)?

1.3 Tujuan penelitian

1. Peningkatan rendemen minyak ruku-ruku dengan metode distilasi.
2. Memperoleh kondisi optimum untuk produk konversi minyak ruku-ruku dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*).

1.4 Manfaat penelitian

Reaksi konversi senyawa dalam minyak ruku-ruku dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*) bertujuan untuk mendapatkan sifat komponen kimia utama dalam minyak selasih yang lebih luas, juga bermanfaat dalam upaya untuk mendapatkan senyawa yang lebih bernilai guna dan komersial lebih tinggi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Tanaman merupakan gudang komponen kimia yang sangat kompleks. Sampai saat ini manfaat setiap komponen belum terungkap semua dan masih perlu digali. Salah satu tanaman yang memiliki banyak manfaat adalah selasih (*Ocimum.*sp). Kardinan (2003) dan Khotari (2004) menyatakan bahwa berdasarkan hasil-hasil penelitian yang telah terbukti secara ilmiah, selasih dapat dimanfaatkan sebagai obat, penghasil pestisida nabati, sebagai bahan kegiatan agama atau ritual, penghasil minyak atsiri yang dapat digunakan sebagai parfum, bahan losion, sabun, sampo atau kosmetik. Sehingga selasih dapat dikatakan sebagai tanaman yang memiliki potensi yang sangat menjanjikan.

Penelitian dalam bidang sintesis organik dengan bantuan *microwave* telah banyak dikembangkan dan dikenal dengan istilah diantaranya MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*), MORE (*Microwave Organic Reaction Enhancement*), MAR (*Microwave Aimed Reaction*), dan lain-lain. Salah satu penelitian yang telah dilakukan dalam perkembangan sintesis dengan bantuan *microwave* ini adalah penelitian yang dikembangkan oleh Gudye dan kawan-kawan tentang penggunaan gelombang *microwave* dalam beberapa tipe reaksi dan Giguere dan kawan-kawan pada tahun 1986 tentang reaksi emulsi berair dengan bantuan *pulsed electromagnetic radiation* (Varma, 2001; Kappe *et al*., 2009; Rubiyanto, 2011).

Penelitian menggunakan metode MAOS juga telah dilakukan oleh Rubiyanto dan kawan-kawan pada tahun 2014 tentang reaksi konversi senyawa dalam minyak selasih hijau dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*).

Menurut Zare (2008), penggunaan katalis *mineral-support* seperti KF/Al_2O_3 dikombinasikan dengan iradiasi *microwave* dapat meningkatkan laju reaksi, hasil yang lebih tinggi, selektivitas yang lebih baik dan waktu yang lebih singkat, sehingga prosesnya dapat dikatakan mengikuti asas *green chemistry*. Menurut Utomo (2010), aktivitas *green chemistry* diformulasikan sebagai usaha pemakaian bahan dasar (terutama yang dapat diperbaharui) secara efisien, penghilangan limbah, penghindaran pemakaian reagen, pelarut yang bersifat toksin atau berbahaya dalam industri dan aplikasi produk kimia.

Penelitian tentang isomerisasi metil kavikol telah banyak dilakukan, diantaranya adalah penelitian Kishore dan Kannan (2005) yang mengkaji pengaruh katalis *hydrotalcites* (HTs) terhadap isomerisasi metil kavikol dan hasil penelitiannya menunjukkan bahwa katalis yang paling efektif adalah katalis MgAl-4HT, NiAl-4HT, MgNiAl-31 dan MgCoAl-31, penelitian Risnayeti dan Mas'ud (1997) mengkaji tentang mekanisme isomerisasi metil kavikol-anetol dengan metode resonansi magnet inti-fraksionasi isotropik alami spesifik, dan penelitian Sharma *et al*. (2005) mengkaji pengaruh kompleks logam terhadap reaksi isomerisasi metil kavikol tanpa menggunakan pelarut, dan hasil

penelitiannya menunjukkan bahwa kompleks $RuCl_3(AsPh_3)_2.CH_3OH$ merupakan katalis yang paling efektif.

BAB III

DASAR TEORI

3.1 Minyak atsiri

Minyak atsiri atau disebut juga minyak eteris adalah minyak yang bersifat mudah menguap, yang terdiri dari campuran zat yang mudah menguap, dengan komposisi dan titik didih yang berbeda-beda (Guenther, 1987). Pengertian atau definisi lain minyak atsiri yang ditulis dalam *Encyclopedia of Chemical Technology* menyebutkan bahwa minyak atsiri merupakan senyawa, yang pada umumnya berujud cairan, yang diperoleh dari bagian tanaman, akar, kulit, batang, daun, buah, biji maupun dari bunga dengan cara penyulingan dengan uap. Meskipun kenyataan untuk memperoleh minyak atsiri dapat juga diperoleh dengan cara lain seperti dengan cara ekstraksi dengan menggunakan pelarut organik maupun dengan cara dipres atau dikempa dan secara enzimatik (Sastrohamidjojo, 2004).

Minyak atsiri dapat dibagi menjadi dua kelompok. Pertama, minyak atsiri yang dengan mudah dapat dipisahkan menjadi komponen-komponen atau penyusun murninya. Komponen-komponen ini dapat menjadi bahan dasar untuk diproses menjadi produk-produk lain. Contoh kelompok pertama ini adalah:

minyak sereh, minyak daun cengkeh, minyak permen, dan minyak terpentin. Biasanya komponen utama yang terdapat dalam minyak atsiri tersebut dipisahkan atau diisolasi dengan penyulingan bertingkat atau dengan proses kimia yang sederhana. Pada saat isolasi dengan penyulingan bertingkat selalu dilakukan dalam keadaan vakum. Hal ini dikerjakan untuk menghindari terjadinya isomerisasi, polimerisasi atau peruraian. Isolasi yang dilakukan berdasarkan reaksi kimia isomerisasi, polimerisasi atau peruraian. Isolasi yang dilakukan berdasarkan reaksi kimia hanya terdapat pada beberapa minyak atsiri. Contoh isolasi eugenol dari komponen yang lain yang terdapat di dalam minyak daun cengkeh dengan menggunakan larutan natrium hidroksida. Isolasi sitronelal dari komponen lain dalam minyak sereh dengan menggunakan larutan jenuh natrium bisulfit. Kelompok kedua adalah minyak atsiri yang sukar dipisahkan menjadi komponen murninya. Contoh minyak atsiri kelompok kedua ini antara lain minyak akar wangi, minyak nilam dan minyak kenanga. Lazimnya minyak atsiri tersebut langsung dapat digunakan, tanpa diisolasi komponen-komponennya, sebagai pewangi berbagai produk (Sastrohamidjojo, 2004).

3.2 Ruku-ruku



Gambar 1. Tanaman ruku-ruku

Klasifikasi ilmiah tanaman ruku-ruku sebagai berikut:

Kingdom : Plantae

Divisi : Magnoliophyta

Kelas : Magnoliopsida

Ordo : Lamiales

Famili : Lamiaceae

Genus : *Ocimum*

Spesies : *O. tenuiflorum*

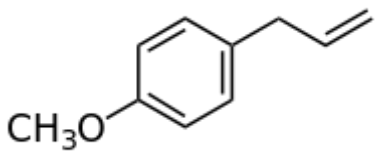
Tumbuhan ruku-ruku merupakan tumbuhan semak, tingginya 30 – 150 cm. Berakar tunggang, batangnya berkayu, bercabang dan mempunyai bulu (Puspita, 2007). Daunnya berwarna hijau sampai hijau kecokelatan, bau aromatik, khas dan rasa agak pedas. Helaian daun bentuk jorong memanjang, pangkal daun

tumpul sampai membundar dan tulang daun menyirip. Panjang daun 2,5 – 7,5 cm dan lebar 1 – 2,5 cm (DepKes, 1995).

Ruku-ruku dapat tumbuh di tepi jalan, tepi kebun atau ladang, sawah kering, taman, hutan terbuka, dan padang rumput. Selama ini ruku-ruku diketahui hanya tumbuh sebagai tanaman liar di pinggir jalan atau di pinggir kebun (Steenis, 1975). Perbedaan tempat tumbuh tersebut dapat memunculkan permasalahan terjadinya variasi kandungan zat kimia berkhasiat (Salisbury & Ross, 1995). Hal ini ditegaskan juga oleh Colegate dan Molyneux (1993), bahwa perbedaan letak geografis dan perubahan iklim menyebabkan bervariasinya kandungan senyawa yang terdapat dalam tumbuhan. Lingkungan tempat tumbuh tanaman akan mempengaruhi kualitas dan kuantitas metabolit sekunder yang dihasilkan oleh tanaman, dengan sistem jaringan tanaman dapat diketahui kondisi optimal untuk produksi metabolit sekunder yang dapat dikendalikan untuk produksi metabolit sekunder yang diinginkan (Garluci, 2010).

Tumbuhan ruku-ruku mengandung minyak atsiri (1% golongan estragol, linalool, eugenol, cineole, methyl chavicol dan sejumlah kecil methyl cinnamate, serta golongan terpen lainnya), flavonoid (apigenin, luteolin, orientin, vicenin) triterpenoida seperti asam urolic, alkaloid, glikosida, saponin, dan tanin (Ganasoundari, 1997). Selain itu juga mengandung asam lemak seperti stearat, palmitat, oleat, linoleat dan linolenat (Ntezurubanza *et al*., 1985), mineral-mineral seperti Zn, Mn dan Na juga ditemukan pada tumbuhan ruku-ruku (Samudralwar, 1996).

Metil kavikol merupakan salah satu senyawa turunan alilfenol yang terbentuk melalui jalur shikimat (fenilpropanoid) (Achmad, 1986), dan dapat diisomerisasi menjadi anetol.



Gambar 2. Struktur kimia metil kavikol

Metil kavikol memiliki sifat sebagai berikut:

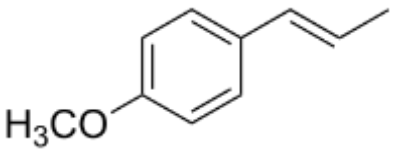
Rumus molekul : $C_{10}H_{12}O$

Massa molar : 148,20 g/mol

Densitas : 0,946 g/cm^3

Titik didih : 216°C; 95 – 96°C pada 12 mmHg

Anetol dengan nama lain *p*-propenilanisol, *p*-metoksi propenilbenzena atau "anise champor" mempunyai rumus kimia $C_{10}H_{12}O$, berat molekul 148,20 dan mempunyai struktur kimia sebagai berikut (Windholz, 1983):



Anetol mempunyai dua isomer yaitu bentuk cis dan trans. Cis anetol mempunyai titik didih 79-79,5°C/2,3 mmHg, n^{20} = 1,55455, d^{20} = 0,9878. Trans anetol mempunyai titik didih 81-81,5°C/2,3 mmHg, n^{20} = 1,56145, d^{20} = 0,9883 (Windholz, 1983).

Ashraf (1975) mengemukakan bahwa anetol banyak digunakan sebagai penambah rasa dari berbagai makanan terutama permen, minuman alkoholik maupun non alkoholik, juga digunakan dalam komposisi parfum, pasta gigi, obat kumur dan dapat membuat peka pemutih warna pada pewarnaan fotografi.

3.3 KF/Al_2O_3

Aluminium oksida adalah sebuah senyawa kimia dari aluminium dan oksigen, dengan rumus kimia Al_2O_3. Susunan Al_2O_3 tergantung pada kondisi persiapannya. Beberapa bentuk Al_2O_3 *anhydrous* diantaranya adalah α-Al_2O_3, β-Al_2O_3 dan γ-Al_2O_3. Pada α-Al_2O_3, ion oksida berbentuk susunan hexagonal tertutup dan ion aluminium didistribusikan secara simetrik diantara celah oktahedral, maka setiap atom oksigen dikelilingi oleh 4 atom aluminium. α-Al_2O_3 stabil pada temperatur tinggi (500 – 1500°C) dan setengah stabil pada temperatur rendah (Cotton. F. A dan Wilkinson. G, 1989). α-Al_2O_3 sangat keras dan tidak larut dalam asam. Sementara itu γ-Al_2O_3 mempunyai bentuk kubik yang sifatnya higroskopis dan larut dalam asam, Al_2O_3 jenis ini dapat diaktivasi dan biasa digunakan sebagai katalis, pendukung katalis dan dalam kromatografi (Partington, 1961). Pada β-Al_2O_3, suatu bahan yang dapat memberikan hantaran ion sebagai elektrolit padat (Ramlan, 2010).

Senyawa oksida logam yang biasa diembankan pada padatan Al_2O_3 seperti Cu, Zn, Mn, Fe, dan lain-lain. Pengemban oksida logam pada Al_2O_3 berfungsi untuk meningkatkan aktivitas katalis. Nasikin *et al*., (2004) telah melakukan pengembanan CuO/ZnO/Al_2O_3 yang digunakan sebagai hidrogenasi CO_2 menjadi

metanol. Zat yang diembankan dapat pula berasal dari non-oksida seperti KF dan CsF. Pengembanan KF berfungsi untuk meningkatkan kekuatan basa dari katalis. Ono dan Hattori (2010) menggambarkan mekanisme reaksi KF/Al_2O_3 mengikuti persamaan reaksi 1 dan 2.

$12KF + Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2K_3AlF_6 + 6KOH$ (1)

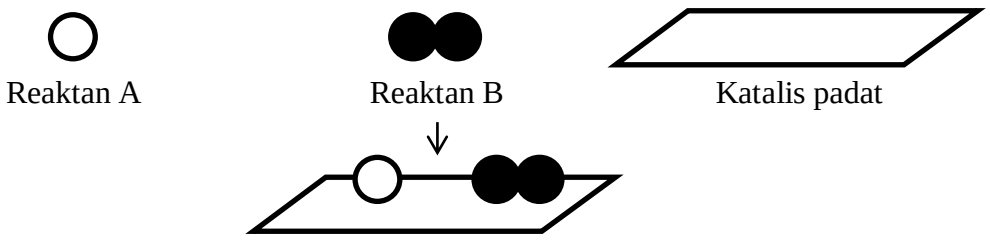
$6KF + 2Al_2O_3 \rightarrow K_3AlF_6 + 3KAlO_2$ (2)

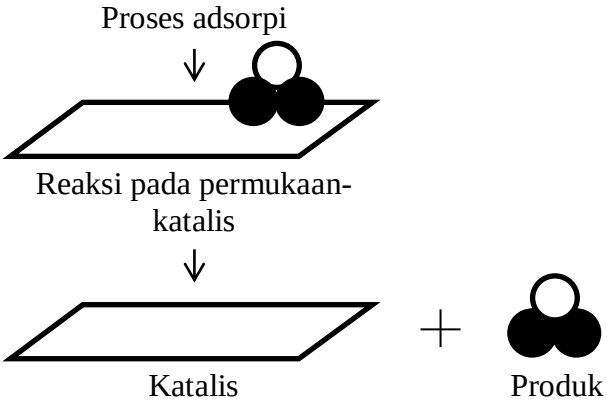
Kekuatan KF/Al_2O_3 dikarenakan adanya tiga spesies basa, yaitu:

1. Aktivitas flourida
2. Ion $[Al\text{-}O^-]$ yang menghasilkan OH^- ketika ditambah air
3. Gabungan F^- dan [Al-OH]

Dengan demikian kalium fluorida yang didukung oleh aluminium oksida (KF/Al_2O_3) diperkenalkan oleh Clark (1980) sebagai katalis padat yang efektif untuk reaksi organik. Reaksi menggunakan KF/Al_2O_3 sebagai katalis antara lain adisi Michael, kondensasi Knoevenagel, kondensasi aldol, dan sebagainya.

Reaksi dengan katalis heterogen berhubungan dengan penggunaan prinsip adsorpsi. Adsorpsi adalah penyerapan substansi pada permukaan adsorben. Fatimah (2005), menggambarkan proses adsorpsi katalis terhadap reaktan seperti pada Gambar 3.





Gambar 3. Mekanisme reaksi katalis heterogen

3.4 Penguapan

Minyak atsiri, minyak mudah menguap, atau minyak terbang merupakan campuran dari senyawa yang berujud cairan atau padatan yang memiliki komposisi maupun titik didih yang beragam. Penyulingan dapat didefinisikan sebagai proses pemisahan komponen-komponen suatu campuran yang terdiri atas dua cairan atau lebih berdasarkan perbedaan tekanan uap mereka atau berdasarkan perbedaan titik didih komponen-komponen senyawa tersebut. Proses penyulingan sangat penting diketahui oleh para penghasil minyak atsiri. Pada dasarnya terdapat dua jenis penyulingan,

1. Penyulingan suatu campuran yang berujud cairan yang tidak saling bercampur, hingga membentuk dua fasa atau dua lapisan. Keadaan ini terjadi pada pemisahan minyak atsiri dengan uap air. Penyulingan dengan uap air sering disebut juga hidrodestilasi. Pengertian umum ini memberikan gambaran bahwa penyulingan dapat dilakukan dengan cara mendidihkan bahan tanaman atau minyak atsiri dengan air. Pada proses ini

akan dihasilkan uap air yang dibutuhkan oleh alat penyuling. Uap air tersebut dapat juga dihasilkan dari alat pembangkit uap air yang terpisah.

2. Penyulingan suatu cairan yang tercampur sempurna hingga hanya membentuk satu fasa. Pada keadaan ini pemisahan minyak atsiri menjadi beberapa komponennya, sering disebut fraksinasi, tanpa menggunakan uap air.

3.4.1 Cara umum penyulingan

Pada umumnya cara isolasi minyak atsiri adalah sebagai berikut: uap menembus jaringan tanaman dan menguapkan semua senyawa yang mudah menguap. Jika hal ini benar, maka seakan-akan isolasi minyak atsiri dari tanaman dengan cara hidrodestilasi merupakan proses yang sederhana, hanya membutuhkan jumlah uap yang cukup. Namun kenyataan hal tersebut tidak sesederhana yang kita bayangkan. Hidrodestilasi atau penyulingan dengan air terhadap tanaman meliputi beberapa proses. Dalam pengertian industri minyak atsiri dibedakan tiga tipe hidrodestilasi, yaitu:

1. Penyulingan air
2. Penyulingan uap dan air
3. Penyulingan uap langsung

Pada dasarnya ketiga tipe penyulingan tersebut memiliki kesamaan yaitu suatu pengertian penyulingan dari sistem dua-fasa. Perbedaannya terutama terletak pada cara penanganan bahan tanaman yang akan diproses.

Penyulingan air

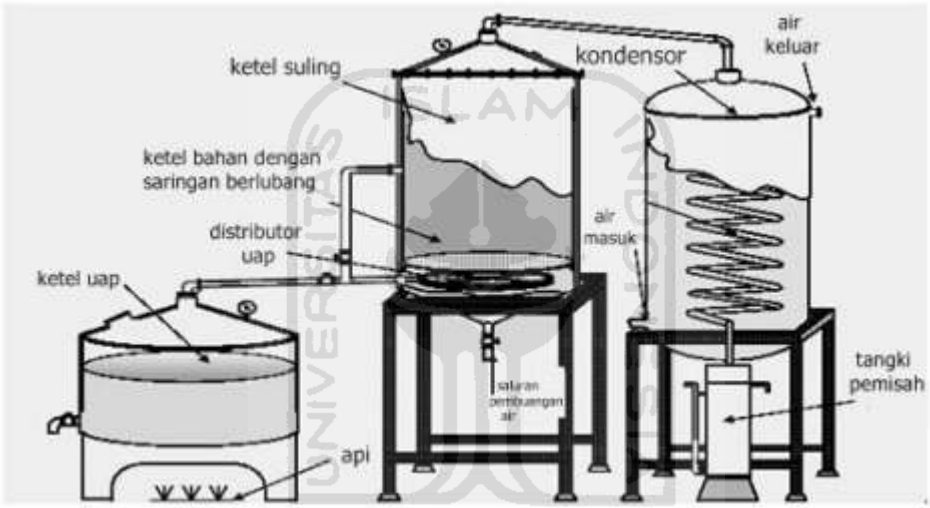
Bila cara ini digunakan maka bahan yang akan disuling berhubungan langsung dengan air mendidih. Bahan yang akan disuling kemungkinan mengambang/mengapung di atas air atau terendam seluruhnya, tergantung pada berat jenis dan kuantitas bahan yang akan diproses. Air dapat dididihkan dengan api secara langsung. Sejumlah bahan tanaman adakalanya harus diproses dengan penyulingan air (contoh bunga mawar, bunga-bunga jeruk) sewaktu terendam dan bergerak bebas dalam air mendidih. Sedangkan bila bahan tersebut diproses dengan penyulingan uap maka akan menyebabkan terjadinya pengumpulan hingga uap tidak dapat menembusnya. Penyulingan air ini tidak ubahnya bahan tanaman direbus secara langsung.

Penyulingan uap dan air

Bahan tanaman yang akan diproses secara penyulingan uap dan air ditempatkan dalam suatu tempat yang bagian bawah dan tengah berlobang-lobang yang ditopang di atas dasar alat penyulingan. Bagian bawah alat penyulingan diisi air sedikit di bawah dimana bahan ditempatkan. Air dipanaskan dengan api seperti pada penyulingan air di atas. Pada proses ini penulis menggunakan pemanasan dengan kompor minyak tanah yang ditekan. Bahan tanaman yang akan disuling hanya terkena uap, dan tidak terkena air yang mendidih. Bentuk dan bagian-bagian alat penyulingan ini akan diuraikan kemudian.

Penyulingan uap

Cara ketiga dikenal sebagai penyulingan uap atau penyulingan uap langsung dan perangkatnya mirip dengan kedua alat penyuling sebelumnya hanya saja tidak ada air di bagian bawah alat. Uap yang digunakan lazim memiliki tekanan yang lebih besar daripada tekanan atmosfer dan dihasilkan dari hasil penguapan air yang berasal dari suatu pembangkit uap air. Uap air yang dihasilkan kemudian dimasukkan ke dalam alat penyulingan.



Gambar 4. Alat penyulingan uap

3.5 Gelombang mikro

Gelombang mikro merupakan gelombang elektromagnetik yaitu gelombang yang tidak memerlukan medium perambatan. Gelombang elektromagnetik terdiri dari medan listrik dan medan magnet yang saling tegak lurus. Gelombang ini memiliki daerah frekuensi yang sangat besar, yaitu 10^9 – 10^{22} Hz. Sebagian besar gelombang elektromagnetik digunakan untuk keperluan

telekomunikasi. Gelombang mikro yang digunakan untuk industri dan peralatan domestik diatur frekuensinya yang paling umum adalah 2,45 (±0,05) GHz.

Suatu materi dapat dipanaskan dengan menggunakan gelombang elektromagnetik berfrekuensi tinggi. Pemanasan tersebut ditimbulkan dari interaksi komponen medan listrik gelombang elektromagnetik dengan partikel yang memiliki muatan dalam materi sehingga menghasilkan polarisasi dipolar. Selain itu, terdapat faktor konduksi ion yang juga berperan dalam pemanasan pada suhu tinggi (Whitaker, 1997).

Gelombang mikro berinteraksi langsung dengan seluruh molekul campuran yang menyerap energi gelombang mikro. Oleh karena itu, larutan yang dipanaskan dapat mencapai titik didihnya dengan sangat cepat. Terjadi fenomena menarik dalam pemanasan gelombang mikro ini yaitu pelarut dapat mendidih diatas titik didih normalnya pada tekanan atmosfer. Hal ini karena gelombang mikro berinteraksi dengan seluruh bagian dari volume pelarut. Fenomana ini dikenal dengan *superheating* atau *super boiling*.

3.5.1 Instrumentasi oven *microwave*

Instrumen oven *microwave* yang digunakan untuk pemanasan terdiri dari enam komponen utama, yaitu: magnetron merupakan generator gelombang mikro, pengarah gelombang (*wave guide*), ruangan oven, pemilah dan mode pemutar.

Ruangan oven adalah tempat dimana sampel akan diiradiasi dengan gelombang mikro. Berdasarkan jenisnya, instrumen gelombang mikro terdiri dari dua macam reaktor utama, yaitu reaktor *single mode* dan *multi mode*. Pada reaktor

multi mode banyak gelombang yang melewati pengarah gelombang menuju ruang oven. Oven *microwave* domestik menggunakan reaktor *multi mode*. Di dalam setiap oven *microwave* terdapat magnetron. Magnetron adalah tabung hampa elektronik penghasil gelombang mikro. Fungsi magnetron adalah memancarkan gelombang mikro ke sebuah kincir yang terbuat dari logam yang disebut *stirrer* atau pemutar. *Stirrer* ini berputar selama magnetron memancarkan gelombang mikro sehingga gelombang tersebut terdistribusi secara merata ke dalam ruang pemanasan (Ferera, 2008).

3.5.2 Gelombang mikro dalam sintesis senyawa organik

Prinsip dasar dari metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) adalah interaksi partikel bermuatan dengan panjang gelombang elektromagnetik pada frekuensi tertentu. Fenomena ini menyebabkan rotasi dipol dan konduksi ion. Rotasi dipol atau polarisasi merupakan fenomena utama yang menyebabkan terjadinya pemanasan oleh gelombang mikro (Ferera, 2008).

Molekul-molekul yang mempunyai momen dipol akan berotasi menyesuaikan medan listrik tersebut. Ketika medan lsitrik meningkat, molekul-molekul akan terpolarisasi. Pada saat medan listrik berkurang, molekul-molekul menjadi tidak teratur. Gelombang mikro sendiri merupakan gelombang transversal, yaitu gelombang yang arah getarannya tegak lurus dengan arah rambatannya. Dengan demikian, ketika merambat, gelombang mikro mempunyai puncak dan lembah gelombang. Puncak dan lembah gelombang ini mempunyai arah medan listrik yang berlawanan. Ketika puncak gelombang tersebut melewati

suatu materi, maka molekul-molekulnya akan terpolarisasi sedemikian rupa, sehingga terjadi gesekan antar molekul dan saling bertumbukan. Hal inilah yang menimbulkan energi panas. Proses pemanasan gelombang mikro berlangsung sangat cepat karena untuk frekuensi 2,45 GHz, proses polarisasi molekul diikuti kembalinya kekeadaan tidak beraturan terjadi sebanyak 4,9 x 10^9 kali setiap detik (Anonim, 2007).

Fenomena lainnya dalam pemanasan menggunakan gelombang mikro adalah adanya konduksi ion. Dalam suatu pengaruh medan listrik, ion-ion yang terdapat dalam sampel yang dipanaskan akan bergerak dan saling bergesekan sehingga menimbulkan panas. Faktor yang mempengaruhi konduksi ion adalah konsentrasi, mobilitas ion dan temperatur larutan. Keuntungan utama penggunaan gelombang mikro dalam sintesis senyawa organik adalah waktu reaksi yang jauh lebih cepat untuk menghasilkan produk yang diinginkan.

3.6 Spektrofotometer *Fourier Transformed Infra Red* (FTIR)

Radiasi gelombang elektromagnetik merupakan kombinasi dari medan listrik dan medan magnet yang berosilasi, merambat lewat ruang dan membawa energi dari satu tempat ke tempat yang lain. Radiasi elektromagnetik terdiri dari gelombang radio, sinar infra merah, sinar tampak, sinar ultra violet, sinar x, dan sinar gamma. Gelombang elektromagnetik dapat bersifat sebagai gelombang maupun sebagai partikel. Sebagai partikel dicirikan dengan adanya frekuensi gelombang dan hubungan Planck, E = hv, dengan E = energi foton, h = tetapan

Planck, dan v = frekuensi gelombang. Sedangkan dengan adanya kecepatan dan frekuensi merupakan ciri gelombang.

3.6.1 Prinsip dasar spektroskopi FTIR

Spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada bilangan gelombang tertentu. Masing-masing frekuensi sinar memiliki panjang gelombang yang berbeda (cm^{-1}). Setiap frekuensi tertentu akan diserap ketika melewati suatu sampel senyawa organik kemudian ditransfer ke senyawa tersebut yang akan sebanding dengan frekuensi yang timbul pada getaran-getaran ikatan kovalen antar atom dalam molekul senyawa tersebut. Radiasi infra merah dengan bilangan gelombang kurang dari 100 cm^{-1} akan diserap oleh molekul organik dan dikonversi dalam energi rotasi molekul dan radiasi infra merah dengan bilangan gelombang antara 10.000 sampai 100 cm^{-1} yang diserap oleh molekul organik akan dikonversi dalam energi vibrasi molekul.

Bila radiasi infra merah memiliki energi sesuai dengan frekuensi vibrasi dari ikatan kovalen suatu molekul maka energi tersebut akan diserap dan akan terjadi transisi antara tingkat energi vibrasi dasar ke tingkat energi tereksitasi yang lebih tinggi yang menyebabkan molekul mengalami vibrasi tereksitasi. Energi yang teradsorbsi oleh spektrofotometer infra merah akan menplot banyaknya radiasi infra merah yang diteruskan cuplikan sebagai fungsi frekuensi radiasi. Banyaknya frekuensi yang melewati suatu cuplikan akan diukur dengan *% transmittance* dimana jika *% transmittance* 100 menyatakan semua frekuensi

dapat melewati cuplikan tersebut tanpa diserap. Sedangkan jika *% transmittance* yang diperoleh sebesar 5% maka hampir semua frekuensi tersebut diserap oleh cuplikan.

Berdasarkan daerah panjang gelombangnya, sinar infra merah dibagi menjadi 3 daerah yaitu daerah infra merah dekat, pertengahan dan jauh. Perbedaan dari daerah spektrum infra merah tersebut ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Daerah spektrum infra merah

Jenis	Panjang gelombang (μm)	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Frekuensi (Hz)
Infra merah dekat	0,75 – 2,5	13000 – 4000	$4x10^{14} – 1.2x10^{12}$
Infra merah pertengahan	2,5 – 50	4000 – 700	$1,2x10^{14} – 6x10^{12}$
Infra merah jauh	50 – 100	700 – 400	$6x10^{12} – 3x10^{11}$

Daerah panjang gelombang yang sering digunakan pada alat spektroskopi infra merah adalah pada daerah infra merah pertengahan. Hal ini dikarenakan daerah tersebut cocok untuk perubahan energi vibrasi dalam molekul. Banyaknya energi yang diserap berbeda antara ikatan satu dengan ikatan lain. Hal ini disebabkan oleh adanya perubahan momen ikatan ketika energi diserap. Ikatan non polar seperti C–N atau C–C menyebabkan adsorbsi lemah, sedangkan ikatan polar seperti C=O atau C–H menunjukkan adsorbsi yang lebih kuat. Keunggulan analisis menggunakan spektrofotometer infra merah diantaranya yaitu:

a. Cepat dan relatif murah
b. Dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dalam molekul
c. Spektrum infra merah yang dihasilkan oleh suatu senyawa adalah khas dan oleh karena itu dapat menyajikan sebuah *fingerprint* (daerah sidik jari) untuk senyawa tersebut

Pada spektrofotometer infra merah energi yang teradsorbsi pada berbagai frekuensi dapat terdeteksi karena adanya radiasi yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi dari frekuensi radiasi. Radiasi tersebut yang selanjutnya memberikan plot mengenai gugus fungsi yang terdapat dalam suatu cuplikan dengan adanya vibrasi molekul. Vibrasi molekul sendiri digolongkan menjadi dua, yaitu:

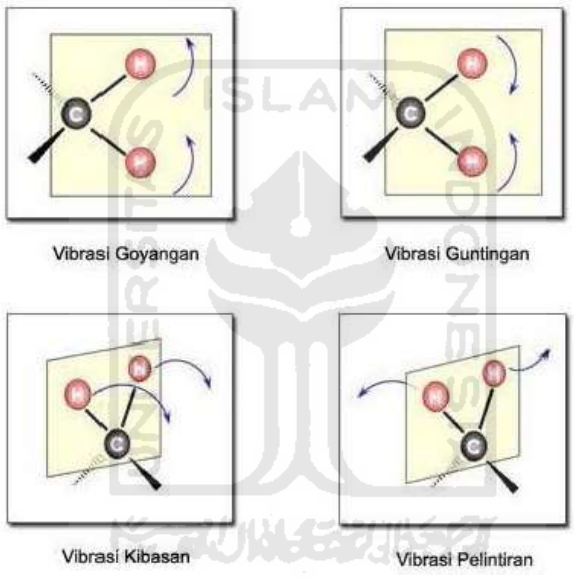
1. Vibrasi bending

   Vibrasi bending adalah pergerakan atom yang menyebabkan adanya perubahan sudut ikatan antara dua ikatan. Vibrasi bending terbagi menjadi empat jenis, yaitu:

   1. Guntingan, dimana atom-atom yang terikat pada atom pusat bergerak saling mendekat dan menjauh satu sama lain sehingga sudutnya berubah-ubah.
   2. Kibasan (*wagging*), atom-atom bergerak mengibas keluar dari bidang datar.

3. Goyangan (*rocking*), atom-atom bergerak mengayun secara asimetri tetapi masih berada di dalam bidang datar.
4. Pelintiran (*twisting*), atom-atom terikat pada molekul yang diam dan berotasi di sekitar ikatannya.

Ilustrasi dari vibrasi goyangan, vibrasi guntingan, vibrasi kibasan, dan vibrasi pelintiran ditunjukkan pada Gambar 5.

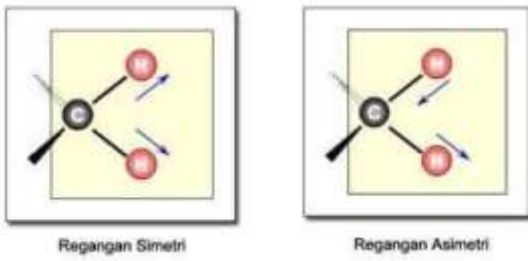


Gambar 5. Vibrasi goyangan, vibrasi guntingan, vibrasi kibasan, dan vibrasi pelintiran

2. Vibrasi regangan

Pada vibrasi regangan atom akan bergerak terus sepanjang ikatan yang menghubungkannya sehingga terjadi perubahan jarak tetapi sudut ikatannya tidak berubah.

Terdapat dua macam vibrasi regangan yaitu regangan simetri dan regangan asimetri seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.

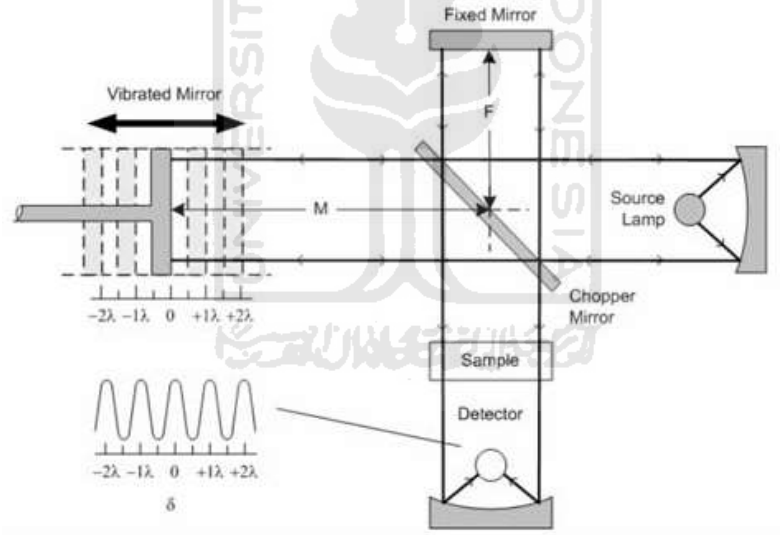


Gambar 6. Regangan simetri dan regangan asimetri

3.6.2 Cara kerja alat spektrofotometer FTIR

Mekanisme kerja spektrofotometer infra merah yaitu didasarkan pada sinar yang datang dari sumber sinar yang kemudian akan diteruskan dan dipecahkan oleh pemecah sinar menjadi dua bagian sinar yang saling tegak lurus. Sinar ini selanjutnya akan dipantulkan oleh dua cermin yaitu cermin diam dan cermin bergerak. Sinar hasil pantulan kedua cermin ini akan terpantul kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Dari pemecah sinar maka sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian akan menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur akan menyebabkan sinar yang sampai pada detektor mengalami fluktuasi. Sinar akan saling menguatkan ketika kedua cermin tersebut memilki jarak yang sama terhadap detektornya demikian juga sebaliknya akan saling melemahkan jika kedua cermin memilki jarak yang berbeda. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor ini akan menghasilkan sinyal pada detektor yang disebut sebagai interferogram.

Sistem optik FTIR dilengkapi dengan cermin yang bergerak tegak lurus dan cermin yang diam. Sehingga radiasi infra merah akan menimbulkan perbedaan jarak yang ditempuh menuju cermin yang bergerak (M) dan jarak cermin yang diam (F). Perbedaan jarak tempuh radiasi ini dikenal sebagai retardasi (δ). Hubungan antara intensitas radiasi infra merah yang diterima oleh detektor terhadap retardasi disebut sebagai interferogram dan sistem optik dari spektrofotometer infra merah yang didasarkan pada interferometer disebut sebagai sistem optik FTIR. Skema alat spektrofotometer infra merah ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Skema alat spektrofotometer infra merah

Pada sistem optik FTIR digunakan radiasi LASER (*Light Amplification by Stimulated Emmision of Radiation*) yang berfungsi sebagai radiasi yang diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah yang diterima oleh detektor secara utuh dengan baik. Detektor yang diterima dalam

spektrofotometer FTIR adalah TGS (*Tetra Glycerine Sulphate*) atau MCT (*Mercury Cadmium Telluride*). Pada dasarnya alat spektrofotometer FTIR memiliki empat komponen utama, yaitu:

1. Sumber cahaya atau radiasi

   Radiasi infra merah biasanya dihasilkan oleh pemijar Nernst dan Globar. Pijar Nernst merupakan batang cekung dari sirkonium dan yttrium oksida yang dipanaskan hingga temperatur 1500^{o}C dengan arus listrik. Sumber ini memancarkan radiasi antara 0,4-20 µm dan kurang stabil dibandingkan Globar. Pemijar Globar merupakan batangan silikon karbida yang dipanaskan dengan temperatur mencapai 1200^{o}C sehingga dapat memancarkan radiasi kontinu pada daerah 1-40 µm (Sudjadi, 1986).

2. Pencerminan

   Sistem utama FTIR adalah interferometer atau moduktor yang berfungsi sebagai kombinasi peralatan atau pengatur seluruh frekuensi infra merah yang dihasilkan oleh sumber cahaya dan diteruskan menuju detektor. Interferometer terdiri dari 3 komponen yaitu lensa statik, lensa dinamis, dan *beamsplitter*.

   Beamsplitter merupakan bagian interferometer yang berfungsi untuk membagi dan membentuk ulang pancaran sinar infra merah dengan pembagian yang ideal sebesar 50% pancaran menyentuh *beamsplitter* dan sisanya menyebar. Pemecahan ini akan menyebar ke seluruh permukaan kaca dan kembali memantul ke *beamsplitter*. Gerakan ini dibatasi oleh pengaruh *footswitch* diawal dan diakhir perjalanan sinar ini. Pengaturan ini akan langsung mengubah jarak penyebaran infra merah. Perubahan penyebaran ini

yang akan membentuk interferogram. Setelah modulasi sinar infra merah menjauhi interferogram, sinar ini akan terfokus kearah sampel dan diteruskan ke detektor infra merah.

3. Detektor infra merah

Detektor merupakan piranti yang mengukur energi pancaran yang lewat akibat panas yang dihasilkan. Pada spektrofotometer infra merah sinar infra merah akan melewati sampel, kaca akan menyimpulkan sinar tersebut dan akan mengaturnya kearah elemen detektor. Detektor yang sering digunakan adalah termokopel dan balometer.

4. Elektronik

Detektor infra merah akan menghasilkan tegangan yang merespon interferogram yang masuk melalui sampel, tegangan ini selanjutnya akan membentuk analog. Sebelum spektrofotometer dapat mengirim interferogram ke sistem data, maka sinyal harus dikonversikan terlebih dahulu dari bentuk analog ke bentuk digital. Sebuah *board* khusus dari spektrofotometer akan mengubah dari bentuk analog ke bentuk digital. Setelah sinyal diubah dalam bentuk angka maka sinyal tersebut akan diteruskan kepusat data (Faizah, 2009).

3.6.3 Kegunaan spektrofotometer infra merah

Kegunaan yang penting dari spektrum infra merah adalah memberikan keterangan tentang molekul. Setiap tipe ikatan hanya dapat diperoleh dari daerah vibrasi infra merah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan tipe ikatan. Spektrofotometer menentukan kekuatan dan kedudukan

relatif dari semua serapan dalam daerah infra merah dan melukiskannya pada kertas grafik yang telah dikalibrasi. Gambar yang menyatakan intensitas serapan lawan bilangan gelombang atau panjang gelombang disebut *spektrum infra merah* (Sastrohamidjojo, 1992).

Setiap tipe ikatan memiliki sifat dan frekuensi yang berbeda karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa terletak dalam lingkungan yang berbeda pula maka tidak ada molekul yang berbeda bentuknya akan memiliki serapan yang sama. Dengan membandingkan serapan kedua senyawa yang dianggap identik, maka dapat disimpulkan apakah senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan ini dikenal dengan bentuk sidik jari dari dua spektrum. Manfaat lain dari spektrofotometer infra merah ini yaitu memberikan keterangan tentang molekul.

Informasi struktur dapat diperoleh dari frekuensi atau panjang gelombang yang diserap oleh suatu gugus fungsi. Dalam mempermudah membaca informasi tersebut diperlukan pelengkap informasi yang dikenal sebagai tabel korelasi infra merah yang memuat informasi dimana gugus fungsi menyerap. Tabel korelasi tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Tabel korelasi IR

Tipe vibrasi	Frekuensi (cm^{-1})	Panjang gelombang (μ)	Intensitas
C-H Alkanan (rentangan) $-CH_3$ (bengkokan) $-CH_2-$ (bengkokan)	3000 - 2850 1450 - 1375 1465	3,33 - 3,51 6,90 dan 7,27 683	s m m
Alkena			

(rentangan) (serapan keluar bidang)	3100 - 3000 1000 - 650	3,23 - 3,33 10,0 - 15,3	m s
Aromatik (rentangan) (serapan keluar bidang)	 3159 - 3050 900 - 690	 3,17 - 3,28 11,1 - 14,5	 s s
Alkuna (rentangan)	± 330	±3,03	s
C=C (Alken)	1680 - 1600	5,95 - 6,25	m-w
Aromatik	1600 - 1475	6,25 dan 6,78	m-w
C≡C (Alkuna)	2250 - 2100	4,44 - 4,75	m-w
C=O Aldehida	1740 - 1720	5,75 - 5,81	s
Keton	1725 - 1705	5,80 - 5,87	s
Asam karboksilat	1725 - 1700	5,80 - 5,88	s
Eter	1750 - 1730	5,71 - 5,78	s
Amida	1670 - 1640	6,00 - 5,68	s
Anhidrida	1810 dan 1760	5,52 dan 5,68	s
Asam klorida	1800	5,56	s
C-O Alkohol, Ester, Eter, Asam karboksilat, Anhidrida,	1300 - 1000	7,69 - 10,0	s
O-H Alkohol, Fenol bebas	3650 - 3600	2,74 - 2,78	m
Ikatan -H	3500 - 3200	2,86 - 3,13	m
Asam karboksilat	3400 - 2400	2,94 - 4,17	m
N-H Amin primer dan sekunder dan Amida (rentangan) (Bengkokan)	 1640 - 1550	6,10 - 6,45	m-s
C-N Amin	1350 - 1000	7,4 - 10,0	m-s
C=N Amin dan Oksin	1690 - 1640	5,92 - 6,10	w-s
C≡N Nitril	2260 - 2240	4,42 - 4,46	m
X=C=Y Allen, Keten, Isosianat	2270 - 1950	4,40 - 5,13	m-s
N=O Nitro (R-NO_2)	1550 dan 1350	6,45 dan 7,40	s
S-H Merkaptan	2550	3,92	w
S=O Sulfoksida	1050	9,52	s
Sulfon, Sulfonil klorida,	1375 – 1300 dan	7,27 - 769	s
Sulfat, Sulfonamida	1200 - 1140	8,33 - 8,77	s
C-X Florida	1400 - 1000	7,14 - 10,0	s
Klorida	800 - 600	12,5 - 16,7	s
Bromida, Iodida	667	15,0	

s=intensitas kuat; m=intensitas sedang; w=intensitas lemah
Sumber: Sastrohamidjojo, 1992.

3.7 Kromatografi gas

Kromatografi gas merupakan salah satu teknik pemisahan yang sering digunakan pada analisis kimia. Proses pemisahan komponen-komponen sampel pada kromatografi gas berlangsung di dalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen sampel dengan fase diam. Komponen-komponen yang akan dipisahkan didistribusikan diantara dua fase yaitu fase diam dan fase gerak. Fase gerak berfungsi membawa sampel sedangkan fase diam berfungsi untuk mengadsorpsi/partisi komponen. Interaksi tersebut dapat berupa adsorpsi atau partisi, jika fase diamnya berupa padatan berpori maka peristiwanya berupa absorpsi sedangkan bila fase diamnya berupa cairan maka peristiwanya adalah partisi gas-cair. Prinsip dasar dari kromatografi gas yaitu pemisahan komponen-komponen dari campurannya berdasarkan perbedaan laju antara fase gas yang bergerak melalui suatu lapisan serapan (fase diam) yang stasioner (Barry dkk, 2011). Instrumentasi dari kromatografi gas sebagai berikut:

a. Gas pembawa

Gas yang digunakan sebagai fase gerak dalam kromatografi gas harus bersifat *inert* (tidak bereaksi) dengan cuplikan maupun dengan fase diam. Gas yang biasa digunakan adalah hidrogen, helium, argon dan nitrogen. Gas disimpan dalam silinder baja bertekanan tinggi maka gas tersebut akan mengalir dengan sendirinya secara cepat sambil membawa komponen-komponen campuran yang akan atau yang sudah dipisahkan.

b. Tempat injeksi (*injection port*)

Tempat injeksi merupakan tempat penyuntikan sampel baik sampel cair atau gas dengan syarat sampel tersebut mudah menguap dan stabil. Pada

bagian ini biasanya ditambahkan alat *pyrolizer* yaitu alat yang dapat mempirolisis bagian padat menjadi gas. Di dalam tempat injeksi sampel terdapat pemanas yang suhunya dapat diatur untuk menguapkan sampel. Suhu tempat penyuntikan sampel biasanya berkisar 50°C diatas titik didih cuplikan.

c. Kolom

Kolom merupakan jantung dari kromatografi gas, ada beberapa bentuk kolom diantaranya: lurus, bengkok (biasanya berbentuk V atau W), dan kumparan/spiral. Kolom berisi fase diam sedangkan fase gerak akan lewat di dalamnya sambil membawa sampel. Secara umum terdapat dua jenis kolom, yaitu:

1. *Packed column*, umumnya terbuat dari kaca atau *stainless steel coil* dengan panjang 1 – 5 m dan diameter kira-kira 5 mm.
2. *Capillary column*, umumnya terbuat dari *purified silicate glass* dengan panjang 10 – 100 m dan diameter kira-kira 250 mm.

d. Detektor

Komponen-komponen yang dipisahkan di dalam kolom kemudian diubah menjadi sinyal-sinyal listrik. Kuat lemahnya sinyal tergantung pada laju aliran massa sampel dan bukan pada konsentrasi sampel gas penunjang. Detektor harus terletak dekat kolom baik untuk menghindarkan kondensasi cairan maupun dekomposisi sampel sebelum mencapai detektor. Ciri-ciri detektor yang ideal dalam kromatografi gas sebagai berikut:

a. Sensitif, sekalipun konsentrasi kecil tetapi dapat dideteksi.

b. Stabil, sekalipun dalam keadaan suhu tinggi, dapat dikatakan detektor harus mempunyai sifat *reproduksibility* yang baik.
c. Respon harus linear dengan kepekatan.
d. Mudah digunakan, tidak rumit dalam pemakaian (Sastrohamidjojo, 1985).

3.8 Spektroskopi massa

Metode spektroskopi massa didasarkan pada pengubahan cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/e). Bila suatu molekul berbentuk gas disinari oleh elektron berenergi tinggi di dalam sistem hampa maka terjadi ionisasi ion molekul tak stabil pecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Lepasnya elektron dari molekul menghasilkan radikal kation (M^+). Ion molekular M^+ biasanya terurai menjadi sepasang pecahan/fragmen yang dapat berupa radikal dan ion atau molekul yang kecil dan radikal kation, $M^+ \rightarrow m^{+1} + m^{-2}$ atau $m^{+1} + m$. Ion-ion molekular, ion-ion pecahan dan ion-ion radikal pecahan dapat dipisahkan oleh pembelokan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatan mereka dan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan limpahan relatif mereka. Instrumentasi dari spektroskopi massa sebagai berikut:

a. Sumber ion

Setelah analit melalui kolom kapiler, ia akan diionisasi. Ionisasi pada spektroskopi massa yang terintegrasi dengan GC ada dua, yakni *Electron Impact Ionization* (EI) atau *Chemical Ionization* (CI), yang lebih jauh lagi terbagi menjadi negatif (NCI) dan positif (PCI). Berikutnya akan dijelaskan

ionisasi EI. Ketika analit keluar dari kolom kapiler, ia akan diionisasi oleh elektron dari filamen tungsten yang diberi tegangan listrik. Ionisasi terjadi bukan karena tumbukan elektron dan molekul, tetapi karena interaksi medan elektron dan molekul ketika berdekatan. Hal tersebut menyebabkan satu elektron lepas, sehingga terbentuk ion molekular M^+ yang memiliki massa sama dengan molekul netral, tetapi bermuatan lebih positif. Adapun perbandingan massa fragmen tersebut dengan muatannya disebut *mass to charge ratio* yang disimbolkan m/z. Ion yang terbentuk akan didorong ke *quadrupoles* atau *mass filter*, *quadrupoles* berupa empat elektromagnet.

b. Filter

Pada *quadrupoles*, ion-ion dikelompokkan menurut m/z dengan kombinasi frekuensi radio yang bergantian dan tegangan DC. Hanya ion dengan m/z tertentu yang dilewatkan oleh *quadrupoles* menuju ke detektor.

c. Detektor

Detektor pada spektroskopi massa menghasilkan urutan puncak-puncak, dimana setiap puncak mewakili satu senyawa dalam campuran yang melaluinya (Roy dkk, 1991).

3.9 *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS)

GC-MS merupakan perpaduan dari kromatografi gas dan spektroskopi massa. Senyawa yang telah dipisahkan oleh kromatografi gas, selanjutnya dideteksi atau dianalisis menggunakan spektroskopi massa. Pada GC-MS aliran kolom terhubung secara langsung pada ruang ionisasi spektrometri massa. Pada ruang ionisasi semua molekul (termasuk gas pembawa, pelarut dan *solut*) akan

terionisasi dan ion dipisahkan berdasarkan massa dan rasio muatannya. Setiap *solut* mengalami fragmentasi yang khas (karakteristik) menjadi ion yang lebih kecil, sehingga spektra massa yang terbentuk dapat digunakan untuk mengidentifikasi *solut* secara kualitatif (Harvey, 2000).

Kromatografi gas dan spektrometri massa memiliki keunikan masing-masing dimana keduanya memiliki kelebihan dan kekurangan. Dengan menggabungkan kedua teknik tersebut diharapkan mampu meningkatkan kemampuan dalam menganalisis sampel dengan mengambil kelebihan masing-masing teknik dan meminimalisir kekurangannya (Hites, 1985).

Pada kromatografi gas (GC) sampel dapat berupa gas atau cairan, yang diinjeksi pada aliran fase gerak berupa gas *inert* (juga disebut sebagai gas pembawa). Sampel dibawa melalui kolom kapiler dan komponen sampel akan terpisah berdasarkan kemampuannya untuk terdistribusi dalam fase gerak dan fase diam (Harvey, 2000).

Fase gerak yang paling umum digunakan untuk GC adalah He, Ne, Ar dan N_2 yang memiliki keuntungan *inert* terhadap sampel maupun fase diam. Sedangkan kolom yang digunakan biasanya terbuat dari kaca, *stainless steel*, tembaga atau aluminium dan memiliki panjang sekitar 2 – 6 m, dan diameter 2 – 4 mm (Harvey, 2000).

Perbedaan sifat kimia antara molekul-molekul yang berbeda dalam suatu campuran dipisahkan dari molekul dengan melewatkan sampel sepanjang kolom. Molekul-molekul memerlukan jumlah waktu yang berbeda yang biasa disebut

waktu retensi, untuk keluar dari kromatografi gas dan memungkinkan spektrometri massa untuk menangkap, ionisasi, mempercepat, membelokkan dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektrometri massa melakukan hal ini dengan memecahkan masing-masing molekul menjadi terionisasi mendeteksi fragmen menggunakan massa untuk mengisi rasio (Hites, 1985).

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Alat dan bahan

4.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Peralatan gelas
2. Alat distilasi uap
3. Timbangan analitik
4. pH meter digital
5. *Hot plate magnetic stirrer*
6. *Microwave oven* 700 W merek Sigmatic SMO-20 WG
7. FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) merek Nicolet Avatar
8. Kertas saring
9. GC (*Gas Chromatography*) merek Hewlett Packard 5890 Series II

10. GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) merek QP2010S Shimadzu

4.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Ruku-ruku
2. Kalium fluorida p.a.
3. Aluminium oksida p.a.
4. Air deionisasi
5. Etilen glikol p.a.
6. Metil kavikol standar merek Aldrich
7. Akuades
8. Asam klorida p.a.
9. n-Heksana p.a.
10. Etanol p.a.
11. Natrium sulfat p.a.

4.2 Cara kerja

4.2.1 Pengambilan minyak ruku-ruku dengan metode distilasi uap

Tanaman ruku-ruku yang telah disiapkan kemudian dikeringkan selama 3 hari kemudian dirajang kasar. Sebelumnya dipersiapkan alat distilasi uap yang akan digunakan. Ruku-ruku kering kemudian dimasukkan ke dalam alat penyuling yang memiliki wadah sampel berkapasitas 1 kg. Ketel uap (*boiler*) berbahan *stainless steel* dengan pengukuran tekanan yang telah diisi air dihubungkan ke

tempat sampel melalui pipa *stainless steel* berdiameter 1 in.ci. Pemanas dihidupkan dan uap panas akan ditahan hingga air mendidih. Setelah tekanan tercapai, uap dialirkan ke tempat sampel dengan aliran konstan. Minyak yang keluar dilewatkan ke pendingin air yang terdiri dari pendingin bola 1 m dan pendingin kontinu, kemudian ditampung dengan corong pisah 100 mL, kemudian dihitung rendemen minyak ruku-ruku. Setelah itu minyak ruku-ruku dianalisis komponen penyusunnya dengan instrumen GC-MS QP2010S Shimadzu.

4.2.2 Preparasi KF/Al_2O_3

Sebanyak 10 gr KF yang telah dilarutkan dalam 150 mL air deionisasi hingga pH 6,5 dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi larutan Al_2O_3 (40 gr Al_2O_3:150 mL air deionisasi) disertai pengadukan menggunakan magnetik stirer selama 30 menit hingga pH=11,5 dan keduanya bercampur sempurna. Kemudian campuran dikeringkan dengan *hot plate magnetic stirrer* pada temperatur 100°C selama 48 jam dan oven pada temperatur 70°C selama 2 jam, dianalisis dengan instrumen FTIR.

4.2.3 Penerapan metode MAOS pada minyak ruku-ruku dengan KF/Al_2O_3

Sebanyak 1 gr KF/Al_2O_3 dilarutkan dalam 4 mL etilen glikol dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian direaksikan dengan 1 mL metil kavikol standar. Campuran dimasukkan ke dalam *microwave oven* pada tingkat daya *low* selama 2 menit, diukur temperatur reaksi. Hasil reaksi didinginkan dengan menambahkan 25 mL akuades, kemudian diukur pH dan dinetralkan dengan HCl 1 N hingga pH 7. Campuran yang diperoleh kemudian disaring. Filtrat dimasukkan ke dalam

corong pisah dan ditambahkan dengan n-heksana sebanyak 50 mL dan digojog beberapa kali sehingga diperoleh dua lapisan, kemudian dipisahkan. Pada lapisan n-heksana ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat, kemudian didekantasi, dan pelarut dievaporasi. Residu diekstraksi dengan 10 mL etanol, kemudian disaring, dan pelarut dievaporasi. Produk reaksi dianalisis dengan instrumen GC-MS untuk menentukan berat katalis optimum. Dengan langkah yang sama dilakukan untuk menentukan berat optimum dari katalis KF/Al_2O_3 2 gr, 3 gr dan 4 gr. Setelah diperoleh berat yang optimum untuk melakukan reaksi, maka dilakukan analisis dalam sampel minyak ruku-ruku. Produk reaksi dianalisis dengan instrumen GC-MS.

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Pengambilan minyak ruku-ruku dengan metode distilasi uap

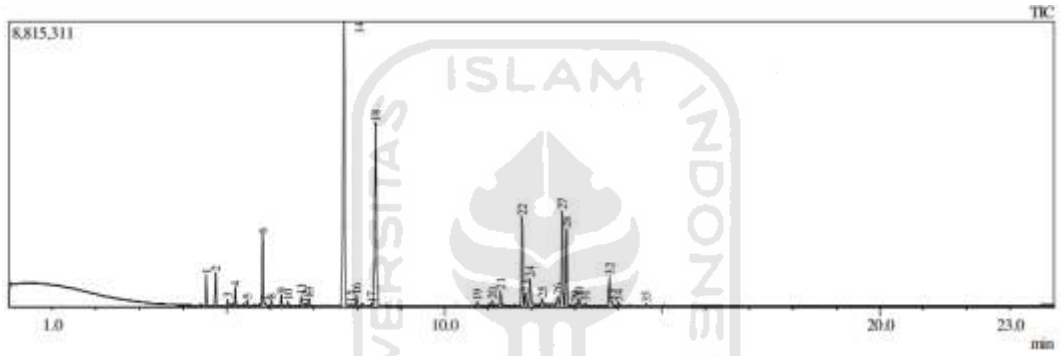
Ruku-ruku yang digunakan dalam penelitian ini merupakan ruku-ruku yang diperoleh dari daerah Beber, Cirebon, Jawa Barat. Ruku-ruku selanjutnya dilayukan dengan cara digantung dan diangin-anginkan selama 3 hari untuk mendapatkan minyak ruku-ruku secara maksimal. Ruku-ruku selanjutnya dirajang kasar untuk mendapatkan permukaan yang luas pada sampel sehingga minyak ruku-ruku lebih mudah teruapkan.

Ruku-ruku dimasukkan ke dalam ketel distilasi uap berkapasitas 1 kg. Ketel distilasi uap ini terbuat dari *stainless steel* dengan pengukuran tekanan yang telah diisi air, dihubungkan ke tempat sampel melalui pipa *stainless steel* berdiameter 1 in.ci. Pemanas dinyalakan dan uap panas akan ditahan hingga air mendidih. Setelah tekanan tercapai, uap dialirkan ke tempat sampel dengan aliran konstan. Minyak yang keluar dilewatkan ke pendingin air yang terdiri dari

pendingin bola 1 m dan pendingin kontinu kemudian ditampung dengan corong pisah 100 mL. Hasil minyak ruku-ruku yang diperoleh dengan distilasi uap sebanyak 6,6 mL.

5.2 Analisis minyak ruku-ruku dan metil kavikol standar

Analisis minyak ruku-ruku menggunakan instrumen GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).



Gambar 8. Kromatografi gas minyak ruku-ruku

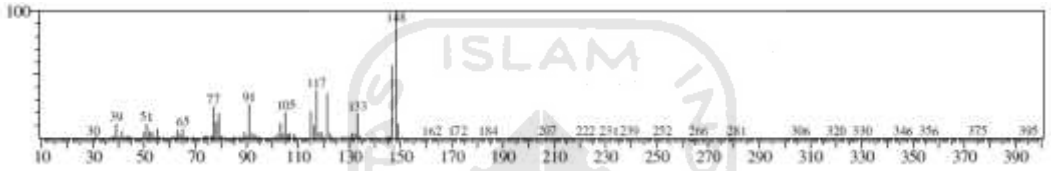
Dari Gambar 8. dapat diketahui kelimpahan relatif puncak-puncak, waktu retensi dan nama senyawa yang terkandung pada minyak ruku-ruku pada Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi kimia minyak ruku-ruku

Peak#	R.Time	Area	Area%	Compound name
1	4,528	1571054	2,05	α-Pinene
2	4,748	1663698	2,17	Camphene
4	5,200	853565	1,11	β-Myrcene
6	5,827	3898873	5,09	Limonene
14	7,698	23505477	30,66	Camphor
18	8,423	15422952	20,12	Methyl chavicol
21	11,289	885946	1,16	β-Elemene
22	11,785	5775909	7,53	trans-Caryophyllene

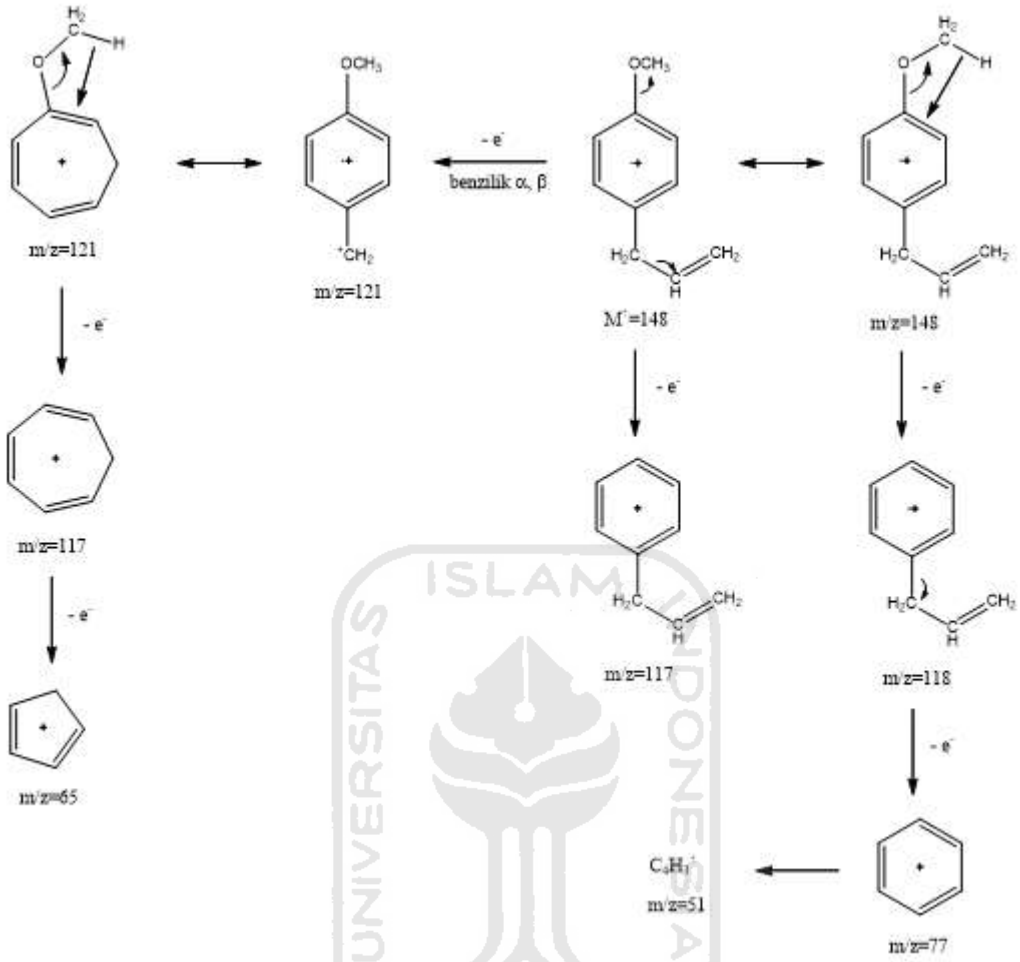
23	11,864	865174	1,13	α-Bergamotene
24	11,969	2023922	2,64	Calarene
27	12,708	6101775	7,96	β-Selinene
28	12,812	5064408	6,61	α-Selinene
32	13,793	2096303	2,73	Epiglobulol

Dari Tabel 3. dapat diketahui bahwa minyak ruku-ruku mengandung metil kavikol. Dapat dilihat pada puncak ke 18 dengan waktu retensi 8,423 dan %luas 20,12.

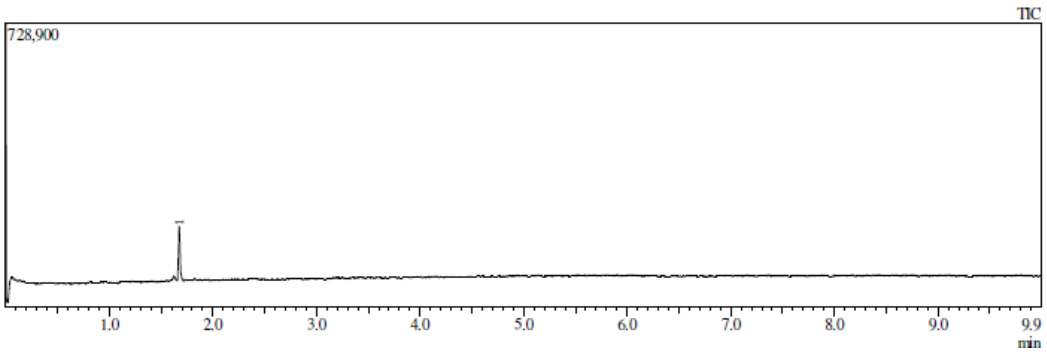


Gambar 9. Spektrometri massa metil kavikol

Fragmen dengan m/z= 148 merupakan ion molekul dan puncak dasar metil kavikol. Fragmentasi metil kavikol:



Analisis metil kavikol standar menggunakan instrumen GC (*Gas Chromatography*).



Gambar 10. Kromatografi gas metil kavikol standar

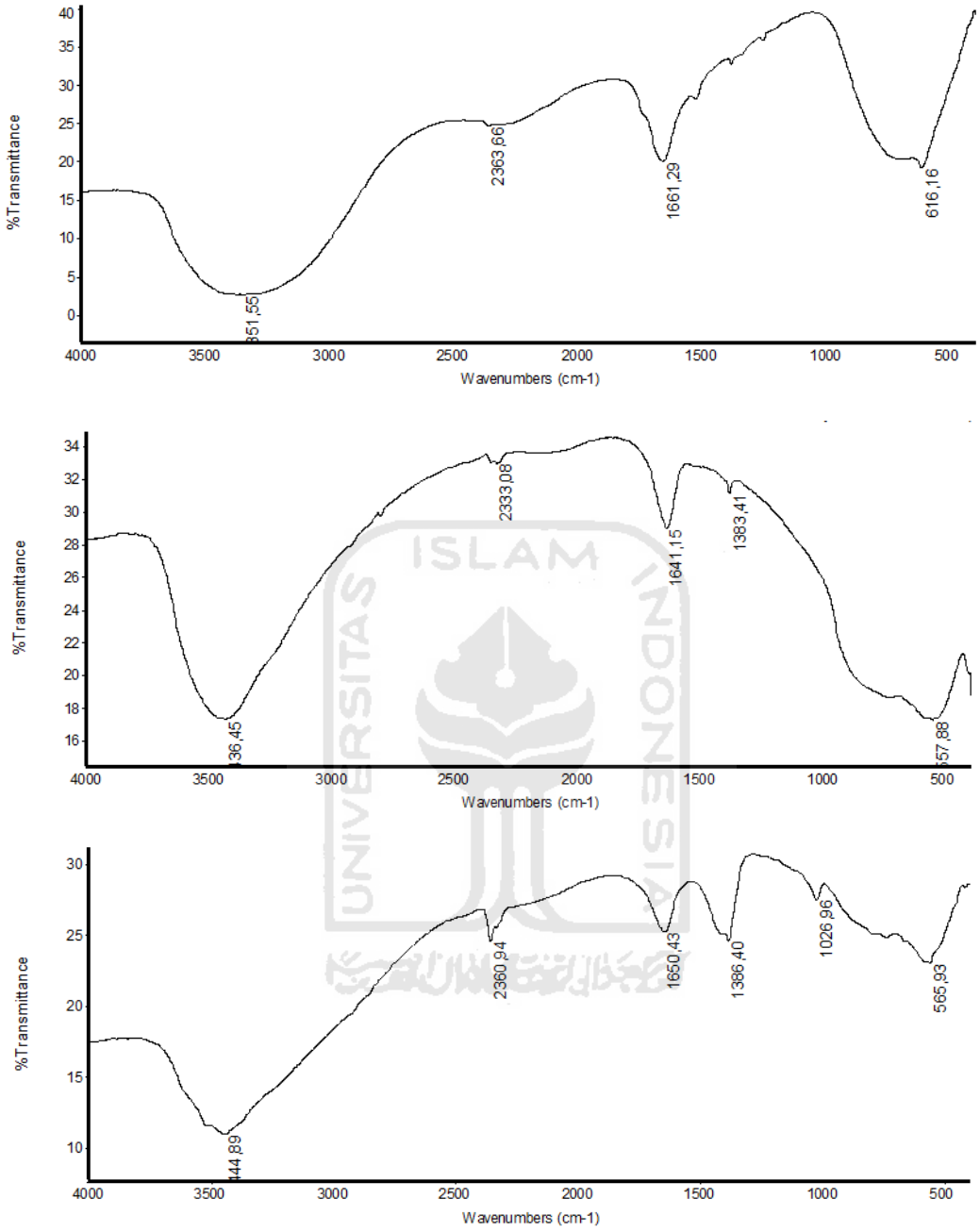
Dari Gambar 10. diketahui bahwa metil kavikol standar dengan waktu retensi 1,677 dan %luas 100.

5.3 Karakterisasi KF/Al_2O_3

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah KF/Al_2O_3, pemilihan katalis basa padat KF/Al_2O_3, dikarenakan katalis ini telah banyak digunakan dalam penelitian terdahulu dalam bidang sintesis organik, sebagai katalis basa yang dapat didaur ulang dan efisien. Katalis ini memiliki aktivitas yang tinggi untuk mengkonversi reaktan, selektivitas terhadap produk yang diinginkan tinggi, *lifetime* yang panjang dalam arti dapat digunakan berulang kali sehingga mengurangi masalah limbah, dan memiliki stabilitas termal sehingga cocok digunakan dalam penelitian ini menggunakan teknologi MAOS yang menerapkan beberapa asas *green chemistry*.

Pembuatan katalis KF/Al_2O_3 dengan cara mencampurkan larutan KF dan larutan Al_2O_3 selanjutnya diuapkan selanjutnya dianalisis menggunakan instrumen FTIR (*Fourier Transformed Infra Red*).

Analisis KF, Al_2O_3 dan KF/Al_2O_3 menggunakan instrumen FTIR (*Fourier Transformed Infra Red*).



Gambar 11. Hasil analisis KF, Al_2O_3 dan KF/Al_2O_3

Berdasarkan data hasil spektroskopi infra merah menunjukkan adanya situs aktif K_3AlF_6, KOH dan K_2CO_3 dari katalis KF/Al_2O_3 yang konsisten dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Peng, *et al.*, (2010). Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11. pita pada daerah serapan 565,93 cm^{-1} menunjukkan adanya

AlF_6^{3-} *stretching* dan pita pada daerah 1386,40 cm^{-1} menunjukkan CO_3^{2-} *stretching* dari K_2CO_3. Karakteristik dari OH yang terdapat dalam KOH terletak pada pita daerah serapan 3444,89 cm^{-1}. Penelitian ini juga konsisten terhadap penelitian yang telah dilakukan oleh Weinstock, *et al*., (1986), yang memberikan reaksi sebagai berikut:

$$12KF + Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2K_3AlF_6 + 6KOH \qquad (1)$$

Pembentukan K_2CO_3 diduga berasal dari CO_2 atmosfer yang bereaksi dengan KOH.

$$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O \qquad (2)$$

Berdasarkan penelitian lain yang telah dilakukan oleh Murugan, *et al*., (2010), yaitu terlihat pita serapan 3444,89 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan OH *stretching*, pada pita serapan 1650,43 cm^{-1} menunjukkan adanya fisisorpsi air. Pita serapan pada 1386,40 cm^{-1} disebabkan karena adanya ion CO_3^{2-} yang berikatan lemah dengan kation K^+ yang terdapat pada permukaan katalis.

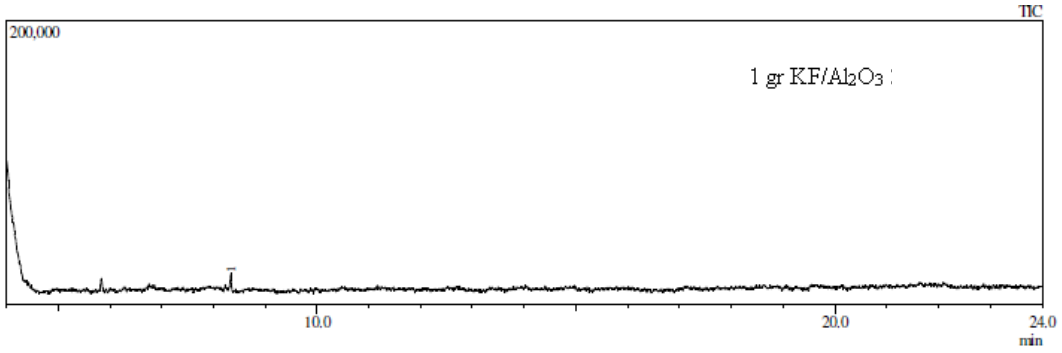
5.4 Penerapan metode MAOS pada minyak ruku-ruku dengan KF/Al_2O_3

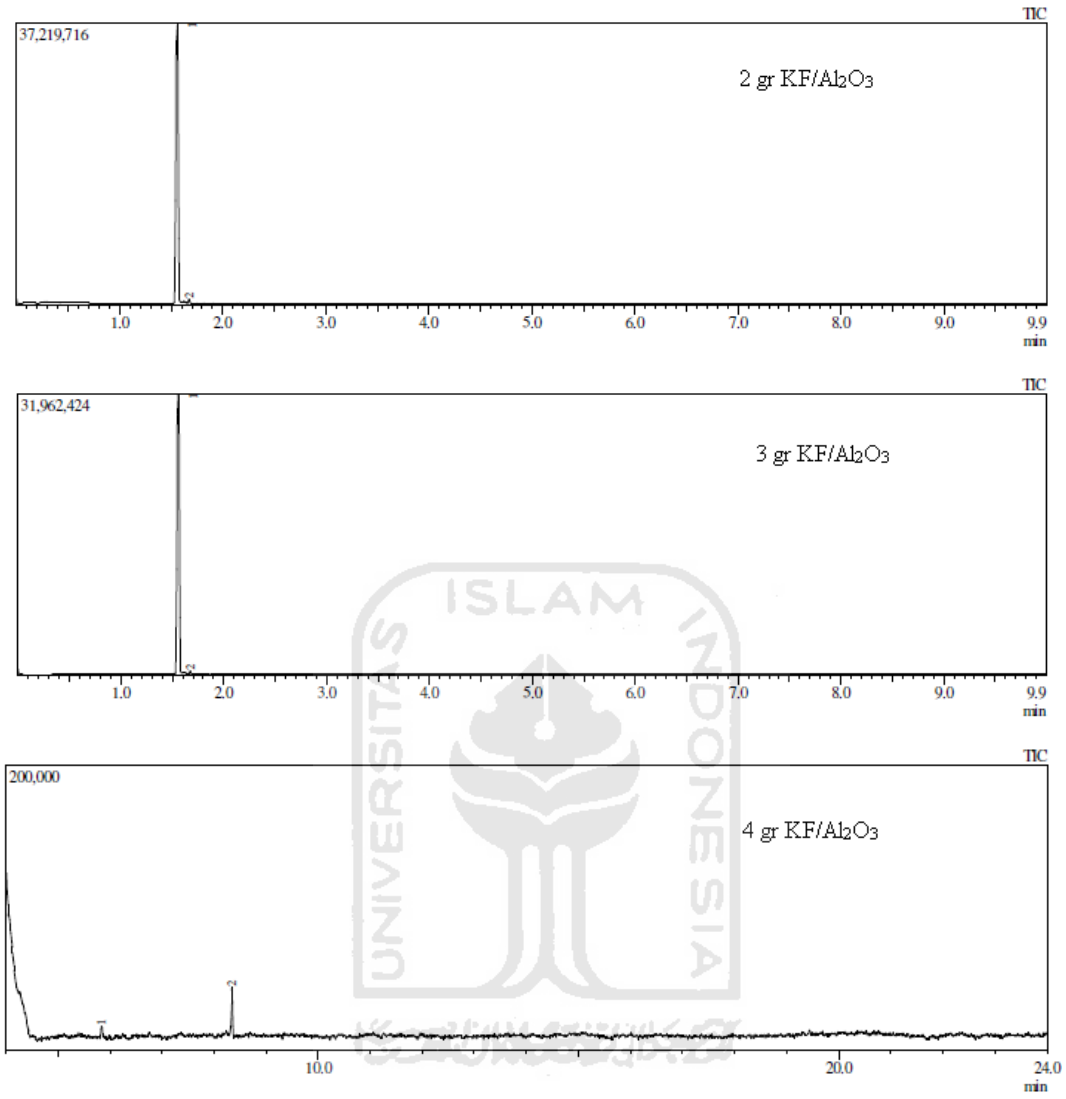
Tujuan utama penggunaan energi *microwave* adalah supaya dapat tercapai pemanasan yang merata, mempersingkat waktu reaksi dan penggunaan pelarut hanya terbatas sebagai medium yang jumlahnya sangat sedikit dalam reaksi.

KF/Al_2O_3 dilarutkan dalam etilen glikol selanjutnya direaksikan dengan metil kavikol standar. Campuran dipanaskan menggunakan *microwave oven*.

Etilen glikol yang digunakan bertujuan untuk menyerap energi gelombang mikro dan mengubahnya menjadi panas. Diukur temperatur reaksi, temperatur reaksi 1 gr=85-86°C; 2 gr=89-90°C; 3 gr=82°C; dan 4 gr=87°C. Campuran didinginkan dengan akuades, diukur pH larutan, pH larutan 1 gr=9.67; 2 gr=10.79; 3 gr=10.40; dan 4 gr=10.85 dan dinetralkan dengan HCl hingga pH 7. Campuran yang diperoleh selanjutnya disaring. Filtrat ditambahkan dengan n-heksan untuk melarutkan produk reaksi dan digojog beberapa kali sehingga diperoleh dua lapisan selanjutnya dipisahkan. Pada lapisan n-heksan ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat bertujuan untuk mengikat air yang masih tersisa selanjutnya didekantasi dan pelarut dievaporasi. Residu diekstraksi dengan etanol untuk melarutkan produk reaksi selanjutnya disaring dan pelarut dievaporasi. Produk reaksi dianalisis menggunakan instrumen GC-MS untuk menentukan berat katalis optimum.

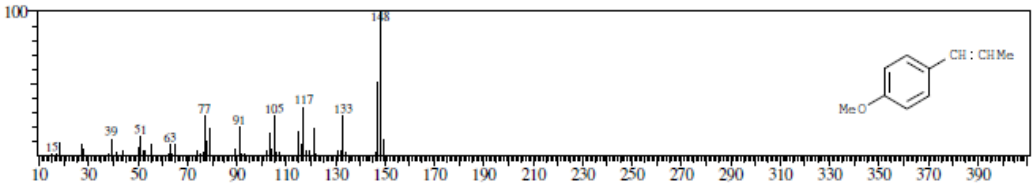
Analisis produk reaksi menggunakan instrumen GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).





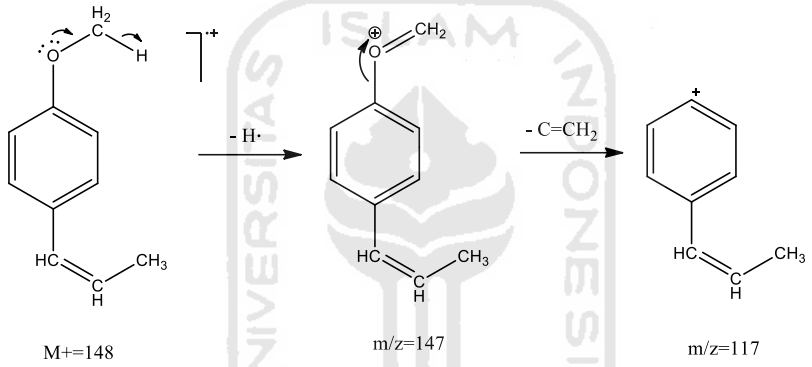
Gambar 12. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak filtrat

Pada Gambar 12. dari berat katalis 1 gr dan 4 gr KF/Al_2O_3 produk konversi tidak terbentuk dan dari berat katalis 2 gr dan 3 gr KF/Al_2O_3 produk konversi terbentuk. Pada puncak kedua, metil kavikol terkonversi menjadi anetol. Disimpulkan bahwa berat katalis KF/Al_2O_3 yang optimum adalah 2 gr dengan waktu retensi 1,676 dan %luas 1,92.

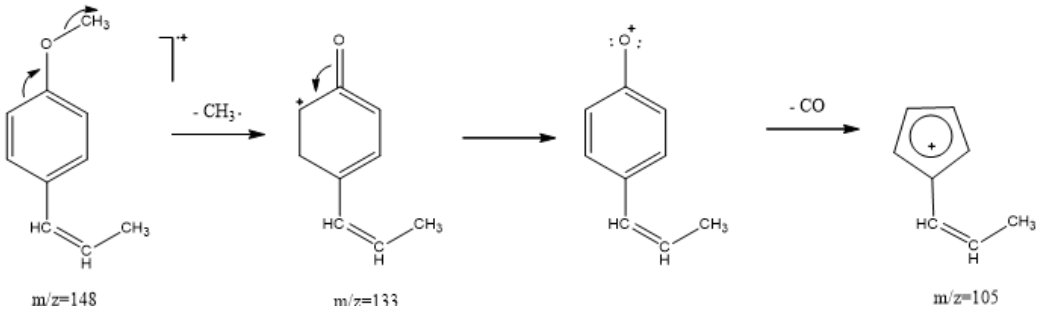


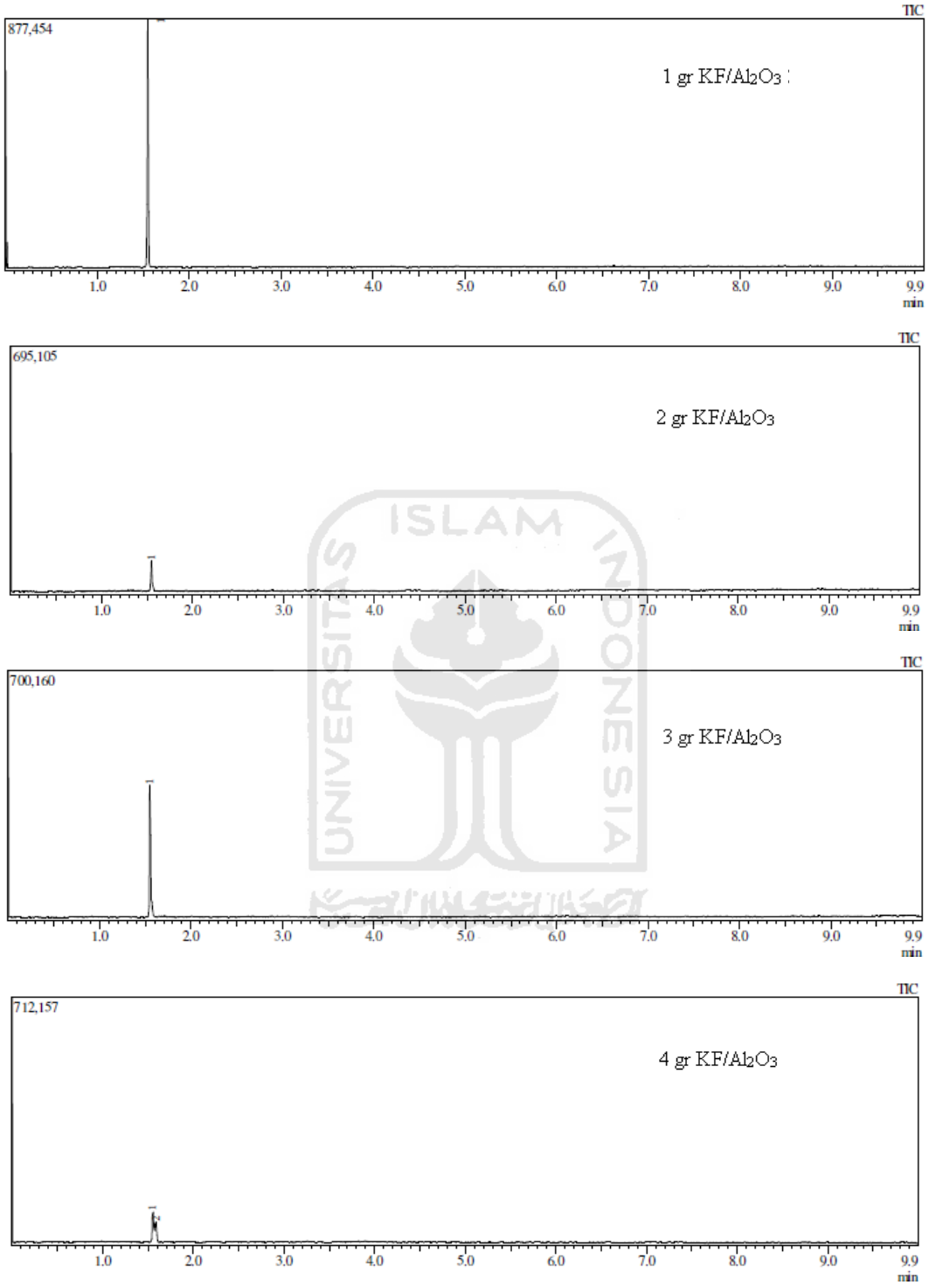
Gambar 13. Spektrometri massa anetol

Fragmen dengan m/z=148 merupakan puncak dasar yang khas untuk anetol karena struktur anetol distabilkan oleh resonansi. Fragmen dengan m/z=117 dihasilkan dari lepasnya radikal H dan $O=CH_2$. Fragmentasi anetol adalah:



Puncak dasar juga dapat mengalami pemecahan sebagai berikut:



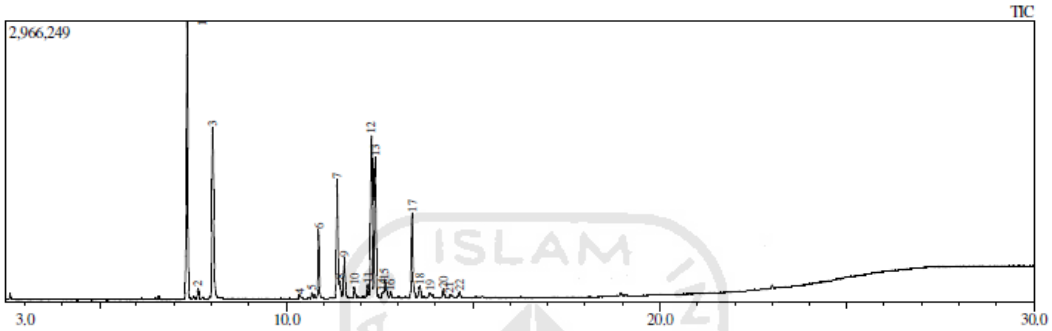


Gambar 14. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak residu

Pada Gambar 14. dari berat katalis 1 gr, 2 gr, 3 gr dan 4 gr KF/Al_2O_3 produk konversi tidak terbentuk.

Setelah diperoleh berat katalis optimum untuk melakukan reaksi kemudian dilakukan analisis pada minyak ruku-ruku.

Analisis produk reaksi menggunakan instrumen GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).



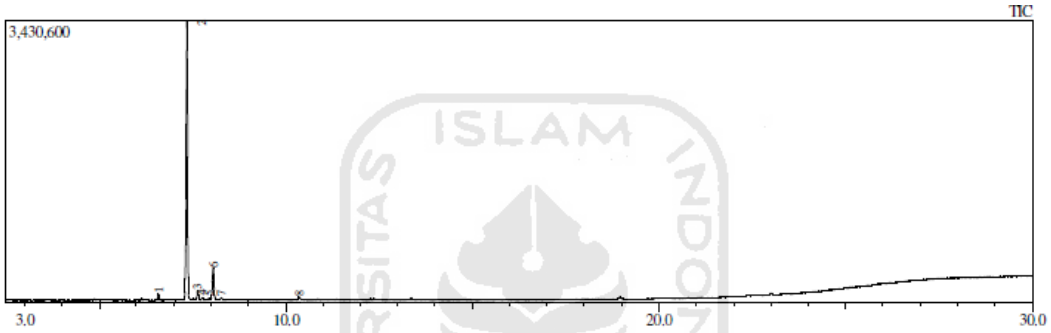
Gambar 15. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak filtrat

Dari Gambar 15. diketahui kromatografi gas produk reaksi dari ekstrak filtrat memiliki dua puluh dua puncak dan luas sebagai produk konversi pada Tabel 4.

Tabel 4. Produk reaksi ekstrak filtrat

Minyak ruku-ruku		Nama senyawa
Luas		
Sebelum reaksi	Sesudah reaksi	
23505477	7164416	Camphor
15422952	5671749	trans-Anetol
885946	1829203	β-Elemene
5775909	3418986	trans-Caryophyllene
865174	531808	α-Bergamotene
2023922	1323576	Calarene
591241	449546	Germacrene-D
6101775	4715256	β-Selinene
5064408	4070416	α-Selinene
576640	647853	δ-Cadinene
192820	2839562	cis-Bisabolene
249612	413854	Caryophyllene oxide

Dari Tabel 4. diketahui bahwa beberapa senyawa dominan terkonversi menjadi senyawa lain setelah direaksikan dengan basa padat KF/Al_2O_3 menggunakan iradiasi *microwave* (MAOS). Senyawa yang paling dominan dalam minyak ruku-ruku yaitu metil kavikol, dari luas yang diperoleh sebagian dari metil kavikol terkonversi menjadi senyawa lain dan diketahui adanya produk turunan yaitu trans-Anetol pada reaksi dengan media pelarut etilen glikol.



Gambar 16. Kromatografi gas produk reaksi ekstrak residu

Dari Gambar 16. diketahui kromatografi gas produk reaksi dari ekstrak residu memiliki delapan puncak dan luas sebagai produk konversi pada Tabel 5.

Tabel 5. Produk reaksi ekstrak residu

Minyak ruku-ruku		Nama senyawa
Luas		
Sebelum reaksi	Sesudah reaksi	
249450	171717	cis-Sabinene hydrate
23505477	8333524	Camphor
563977	344330	endo-Borneol
122573	1175732	α-Terpineol
283590	115229	Eugenol

Dari Tabel 5. diketahui bahwa beberapa senyawa yang memiliki kadar sangat kecil terkonversi menjadi senyawa lain setelah direaksikan dengan basa padat KF/Al_2O_3 menggunakan iradiasi *microwave* (MAOS).

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Metode distilasi uap dapat meningkatkan rendemen minyak ruku-ruku.
2. Berat katalis KF/Al_2O_3 2 gr merupakan kondisi optimum untuk mendapatkan produk konversi minyak ruku-ruku dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*).
3. Metil kavikol dalam minyak ruku-ruku terkonversi menjadi trans-Anetol setelah direaksikan dengan basa padat KF/Al_2O_3 menggunakan iradiasi microwave (MAOS) dan pelarut etilen glikol.

6.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih mendalam untuk mendapatkan hasil metil kavikol yang lebih optimum.

3.6. Spektrofotometer *Fourier Transformed Infra Red* (FTIR)

Radiasi gelombang elektromagnetik merupakan kombinasi dari medan listrik dan medan magnet yang berosilasi, merambat lewat ruang dan membawa energi dari satu tempat ke tempat yang lain. Radiasi elektromagnetik terdiri dari gelombang radio, sinar infra merah, sinar tampak, sinar ultra violet, sinar X dan sinar gamma. Gelombang elektromagnetik dapat bersifat sebagai gelombang maupun sebagai partikel. Sebagai partikel dicirikan dengan adanya frekuensi gelombang dan hubungan Planck E = hf, dengan E adalah energi foton, h adalah tetapan Planck yang besarnya 6,63 x 0^{-34} Js dan f frekuensi paket energi. Sedangkan dengan adanya kecepatan dan frekuensi merupakan ciri gelombang

3.6.1. Prinsip dasar spektroskopi FTIR

Spektroskopi infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada bilangan gelombang tertentu. Masing-masing frekuensi sinar memiliki panjang gelombang yang berbeda (cm^{-1}). Setiap frekuensi tertentu akan diserap ketika melewati suatu sampel senyawa organik kemudian ditransfer ke senyawa tersebut yang akan sebanding dengan frekuensi yang timbul pada getaran-getaran ikatan kovalen antar atom dalam molekul senyawa tersebut. Radiasi infra merah dengan bilangan gelombang kurang dari 100 cm^{-1} akan diserap oleh molekul organik dan dikonversi dalam energi rotasi molekul dan radiasi infra merah dengan bilangan gelombang antara 10.000 sampai 100 cm^{-1} yang diserap oleh molekul organik akan dikonversi dalam energi vibrasi molekul.

Bila radiasi infra merah memiliki energi sesuai dengan frekuensi vibrasi dari ikatan kovalen suatu molekul maka energi tersebut akan diserap dan akan terjadi transisi antara tingkat energi vibrasi dasar ke tingkat energi tereksitasi yang lebih tinggi yang menyebabkan molekul mengalami vibrasi tereksitasi. Energi yang teradsorbsi oleh spektrofotometer infra merah akan menplot banyaknya radiasi infra merah yang diteruskan cuplikan sebagai fungsi frekuensi radiasi. Banyaknya frekuensi yang melewati suatu cuplikan akan diukur dengan *% transmittance* dimana jika *% transmittance* 100 menyatakan semua frekuensi dapat melewati cuplikan tersebut tanpa diserap. Sedangkan jika *% transmittance* yang diperoleh sebesar 5% maka hampir semua frekuensi tersebut diserap oleh cuplikan.

Berdasarkan daerah panjang gelombangnya, sinar infra merah dibagi menjadi 3 daerah yaitu daerah infra merah dekat, pertengahan dan jauh. Perbedaan dari daerah spektrum infra merah tersebut ditunjukkan pada Tabel1.

Tabel 1. Daerah spektrum infra merah

Jenis	**Panjang gelombang (µm)**	**Bilangan gelombang (cm^{-1})**	**Frekuensi (Hz)**
Infra merah dekat	0,75 – 2,5	13000 – 4000	$4x10^{14} – 1,2x10^{12}$
Infra merah pertengahan	2,5 – 50	4000 – 700	$1,2x10^{14} – 6x10^{12}$
Infra merah jauh	50 – 100	700 – 400	$6x10^{12} – 3x10^{11}$

Daerah panjang gelombang yang sering digunakan pada alat spektroskopi infra merah adalah pada daerah infra merah pertengahan. Hal ini dikarenakan

daerah tersebut cocok untuk perubahan energi vibrasi dalam molekul. Banyaknya energi yang diserap berbeda antara ikatan satu dengan ikatan lain. Hal ini disebabkan oleh adanya perubahan momen ikatan ketika energi diserap. Ikatan non polar seperti C–N atau C–C menyebabkan adsorbsi lemah, sedangkan ikatan polar seperti C=O atau C–H menunjukkan adsorbsi yang lebih kuat. Keunggulan analisis menggunakan spektrofotometer infra merah diantaranya yaitu:

1. Cepat dan relatif murah
2. Dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dalam molekul
3. Spektrum infra merah yang dihasilkan oleh suatu senyawa adalah khas dan oleh karena itu dapat menyajikan sebuah *fingerprint* (daerah sidik jari) untuk senyawa tersebut.

Pada spektrofotometer infra merah energi yang teradsorbsi pada berbagai frekuensi dapat terdeteksi karena adanya radiasi yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi dari frekuensi radiasi. Radiasi tersebut yang selanjutnya memberikan plot mengenai gugus fungsi yang terdapat dalam suatu cuplikan dengan adanya vibrasi molekul. Vibrasi molekul sendiri digolongkan menjadi 2, yaitu:

1. Vibrasi Bending

   Vibrasi bending adalah pergerakan atom yang menyebabkan adanya perubahan sudut ikatan antara dua ikatan. Vibrasi bending terbagi menjadi empat jenis, yaitu :

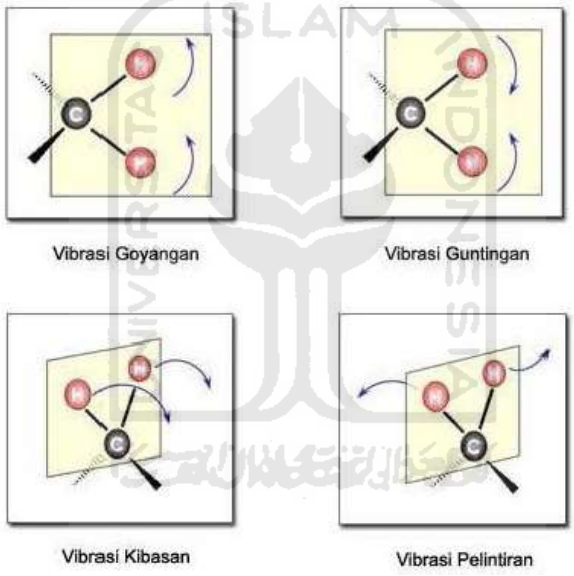
   a. Guntingan, dimana atom-atom yang terikat pada atom pusat bergerak saling mendekat dan menjauh satu sama lain sehingga sudutnya berubah-ubah.

b. Kibasan *(wagging)*, atom-atom bergerak mengibas keluar dari bidang datar.

c. Goyangan *(rocking)*, atom-atom bergerak mengayun secara asimetri tetapi masih berada di dalam bidang datar.

5. Pelintiran *(twisting)*, atom-atom terikat pada molekul yang diam dan berotasi di sekitar ikatannya.

Ilustrasi dari vibrasi goyangan, vibrasi guntingan, vibrasi kibasan, dan vibrasi pelintiran ditunjukkan pada Gambar 5.

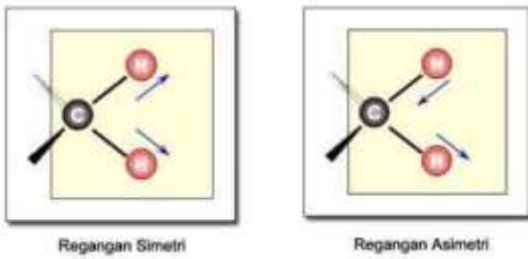


Gambar 5. Vibrasi goyangan, vibrasi guntingan, vibrasi kibasan, dan vibrasi pelintiran

3. Vibrasi regangan

Pada vibrasi regangan atom akan bergerak terus sepanjang ikatan yang menghubungkannya sehingga terjadi perubahan jarak tetapi sudut ikatannya tidak berubah.

Terdapat dua macam vibrasi regangan yaitu regangan simetri dan regangan asimetri seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.

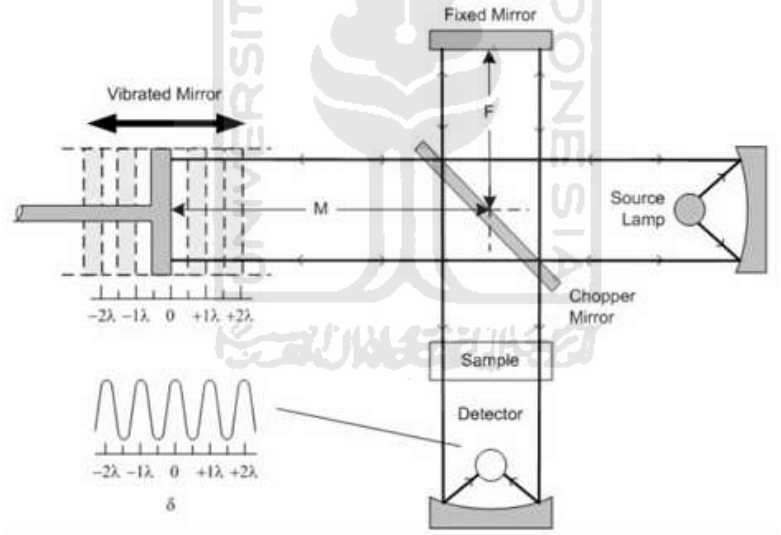


Gambar 6. Regangan simetri dan regangan asimetri

3.6.2. Cara kerja alat spektrofotometer FTIR

Mekanisme kerja spektrofotometer infra merah yaitu didasarkan pada sinar yang datang dari sumber sinar yang kemudian akan diteruskan dan dipecahkan oleh pemecah sinar menjadi dua bagian sinar yang saling tegak lurus. Sinar ini selanjutnya akan dipantulkan oleh dua cermin yaitu cermin diam dan cermin bergerak. Sinar hasil pantulan kedua cermin ini akan terpantul kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Dari pemecah sinar maka sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian akan menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur akan menyebabkan sinar yang sampai pada detektor mengalami fluktuasi. Sinar akan saling menguatkan ketika kedua cermin tersebut memilki jarak yang sama terhadap detektornya demikian juga sebaliknya akan saling melemahkan jika kedua cermin memilki jarak yang berbeda. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor ini akan menghasilkan sinyal pada detektor yang disebut sebagai interferogram.

Sistem optik FTIR dilengkapi dengan cermin yang bergerak tegak lurus dan cermin yang diam. Sehingga radiasi infra merah akan menimbulkan perbedaan jarak yang ditempuh menuju cermin yang bergerak (M) dan jarak cermin yang diam (F). Perbedaan jarak tempuh radiasi ini dikenal sebagai retardasi (δ). Hubungan antara intensitas radiasi infra merah yang diterima oleh detektor terhadap retardasi disebut sebagai interferogram dan sistem optik dari spektrofotometer infra merah yang didasarkan pada interferometer disebut sebagai sistem optik FTIR. Skema alat spektrofotometer infra merah ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 7. Skema alat spektrofotometer infra merah

Pada sistem optik FTIR digunakan radiasi LASER (*Light Amplification by Stimulated Emmision of Radiation*) yang berfungsi sebagai radiasi yang diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah yang diterima oleh detektor secara utuh dengan baik. Detektor yang diterima dalam

spektrofotometer FTIR adalah TGS (*Tetra Glycerine Sulphate*) atau MCT (*Mercury Cadmium Telluride*). Pada dasarnya alat spektrofotometer FTIR memiliki 4 komponen utama, yaitu:

1. Sumber cahaya atau radiasi

Radiasi infra merah biasanya dihasilkan oleh pemijar Nernst dan Globar. Pijar Nernst merupakan batang cekung dari sirkonium dan yttrium oksida yang dipanaskan hingga temperatur 1500^{o}C dengan arus listrik. Sumber ini memancarkan radiasi antara 0,4-20 µm dan kurang stabil dibandingkan Globar. Pemijar Globar merupakan batangan silicon karbida yang dipanaskan dengan temperatur mencapai 1200^{o}C sehingga dapat memancarkan radiasi kontinyu pada daerah 1-40µm (Sudjadi, 1986).

2. Pencerminan

Sistem utama FTIR adalah interferometer atau moduktor yang berfungsi sebagai kombinasi peralatan atau pengatur seluruh frekuensi infra merah yang dihasilkan oleh sumber cahaya dan diteruskan menuju detektor. Interferometer terdiri dari 3 komponen yaitu lensa statik, lensa dinamis, dan *beamsplitter*.

Beamsplitter merupakan bagian interferometer yang berfungsi untuk membagi dan membentuk ulang pancaran sinar infra merah dengan pembagian yang ideal sebesar 50% pancaran menyentuh *beamsplitter* dan sisanya menyebar. Pemecahan ini akan menyebar ke seluruh permukaan kaca dan kembali memantul ke *beamsplitter*. Gerakan ini dibatasi oleh pengaruh *footswitch* diawal dan diakhir perjalanan sinar ini. Pengaturan ini akan langsung mengubah jarak penyebaran infra merah. Perubahan penyebaran ini yang akan membentuk interferogram.

Setelah modulasi sinar infra merah menjauhi interferogram, sinar ini akan terfokus kearah sampel dan diteruskan ke detektor infra merah.

3. Detektor infra merah

Detektor merupakan piranti yang mengukur energi pancaran yang lewat akibat panas yang dihasilkan. Pada spektrofotometer infra merah sinar infra merah akan melewati sampel, kaca akan menyimpulkan sinar tersebut dan akan mengaturnya kearah element detektor. Detektor yang sering digunakan adalah termokopel dan balometer.

4. Elektronik

Detektor infra merah akan menghasilkan tegangan yang merespon interferogram yang masuk melalui sampel, tegangan ini selanjutnya akan membentuk analog. Sebelum spektrofotometer dapat mengirim interferogram ke sistem data, maka sinyal harus dikonversikan terlebih dahulu dari bentuk analog ke bentuk digital. Sebuah *board* khusus dari spektrofotometer akan mengubah dari bentuk analog ke bentuk digital. Setelah sinyal diubah dalam bentuk angka maka sinyal tersebut akan diteruskan kepusat data (Faizah, 2009).

3.6.3. Kegunaan spektrofotometer infra merah

Kegunaan yang penting dari spektrum infra merah adalah memberikan keterangan tentang molekul. Setiap tipe ikatan hanya dapat diperoleh dari daerah vibrasi infra merah. Kisaran serapan yang kecil dapat digunakan untuk menentukan tipe ikatan. Spektrofotometer menentukan kekuatan dan kedudukan relatif dari semua serapan dalam daerah infra merah dan melukiskannya pada kertas grafik yang telah dikalibrasi. Gambar yang menyatakan intensitas serapan

lawan bilangan gelombang atau panjang gelombang disebut *spektrum infra merah* (Sastrohamidjojo, 1992).

Setiap tipe ikatan memiliki sifat dan frekuensi yang berbeda karena tipe ikatan yang sama dalam dua senyawa terletak dalam lingkungan yang berbeda pula maka tidak ada molekul yang berbeda bentuknya akan memiliki serapan yang sama. Dengan membandingkan serapan kedua senyawa yang dianggap identik, maka dapat disimpulkan apakah senyawa tersebut identik atau tidak. Pelacakan ini dikenal dengan bentuk sidik jari dari dua spektrum. Manfaat lain dari spektrofotometer infra merah ini yaitu memberikan keterangan tentang molekul.

Informasi struktur dapat diperoleh dari frekuensi atau panjang gelombang yang diserap oleh suatu gugus fungsi. Dalam mempermudah membaca informasi tersebut diperlukan pelengkap informasi yang dikenal sebagai tabel korelasi infra merah yang memuat informasi dimana gugus fungsi menyerap. Tabel korelasi tersebut dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Korelasi IR

Tipe vibrasi	Frekuensi (cm^{-1})	Panjang gelombang (μ)	Intensitas
C–H Alkana (rentangan)	3000-2850	3,33-3,51	s
$–CH_3$ (bengkokan)	1450-1375	6,90 dan 7,27	m
$–CH_2–$ (bengkokan)	1465	683	m
Alkena			
(rentangan)	3100-3000	3,23-3,33	m
(serapan keluar bidang)	1000-650	10,0-15,3	s
Aromatik			
(rentangan)	3159-3050	3,17-3,28	s

(serapan keluar bidang)	900-690	11,1-14,5	s
Alkuna (rentangan)	±330	±3,03	s
C=C (Alken)	1680-1600	5,95-6,25	m-w
Aromatik	1600-1475	6,25 dan 6,78	m-w
C≡C (Alkuna)	2250-2100	4,44-4,75	m-w
C=O Aldehida	1740-1720	5,75-5,81	s
Keton	1725-1705	5,80-5,87	s
Asam karboksilat	1725-1700	5,80-5,88	s
Eter	1750-1730	5,71-5,78	s
Amida	1670-1640	6,00-5,68	s
Anhidrida	1810 dan 1760	5,52 dan 5,68	s
Asam klorida	1800	5,56	s
C–O Alkohol, Ester, Eter, Asam karboksilat, Anhidrida,	1300-1000	7,69-10,0	s
O–H Alkohol, Fenol bebas	3650-3600	2,74-2,78	m
Ikatan –H	3500-3200	2,86-3,13	m
Asam karboksilat	3400-2400	2,94-4,17	m
N–H Amin primer dan sekunder dan Amida (rentangan) (bengkokan)	1640-1550	6,10-6,45	m-s
C–N Amin	1350-1000	7,4-10,0	m-s
C=N Amin dan Oksin	1690-1640	5,92-6,10	w-s
C≡N Nitril	2260-2240	4,42-4,46	m
X=C=Y Allen, Keten, Isosianat	2270-1950	4,40-5,13	m-s
N=O Nitro (R-NO_2)	1550 dan 1350	6,45 dan 7,40	s
S–H Merkaptan	2550	3,92	w
S=O Sulfoksida	1050	9,52	s
Sulfon, Sulfonil klorida,	1375-1300 dan	7,27-769	s
Sulfat, Sulfonamida	1200-1140	8,33-8,77	s
C–X Florida	1400-1000	7,14-10,0	s
Klorida	800-600	12,5-16,7	s
Bromida, Iodida	667	15,0	

s=intensitas kuat; m=intensitas sedang; w=intensitas lemah
Sumber: Sastrohamidjojo, 1992.

DAFTAR PUSTAKA

Kappe, C.O., Dallinger, D., and Murphee, S.S. 2009. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemist: Strategis, Instrument, and Protocol, *ISBN*: 978-3-527-30297-4-WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. KgaA, Weinheim.

Kardinan, A. 2003. *Selasih: Tanaman Keramat Multi Manfaat.* Agromedia. Jakarta.

Khotari, S.K., Battacharya, A.K., Ramesh, S. 2004. Essential Oil Yield and Qua Methyl Eugenol Rich Ocimum tenuiflorum, L. (Syn. O.Sanctum.L.) Grouwn in India as Influenced by Methode of-Harvest, *Journal of Chromatography*, Els.

Luu, T.X.T., Lam, T.T., Le, T.N. and Duus, F. 2009. Fast and Green Microwave Assisted Conversion of Essential Oil Allylbenzene into the Corresponding Aldehydes via Alkene Isomerization and Subsequent Potassium Permanganate Promoted Oxidative Alkene group Cleavage, *Molecules*, ISSN 1420-3049, vol. 14, pp. 3411-3424, doi: 10.3390/molecules14093411.

Murugan, C., Bajaj, H.C., Jasra, R.V. 2010. Transesterification of Propylene Carbonate by Methanol using KF/Al_2O_3 as an Efficient Base Catalyst, *Springer*, *Catal lett* (2010) 137: 224-231. DOI 10.1007/s10562-010-0348-6.

Qiu Peng, Yang Bolun, Yi Chunhai. 2010. Characterization of $KF/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Catalyst for Synthesis of Diethyl Carbonate by Transesterification of Ethylene Carbonate, *Catal Lett* (2010) 137: 232-238.

Rubiyanto, D. 2011. Isomerisasi Metil Eugenol dalam Minyak Atsiri Selasih Ungu (Ocimum canum, Sims) dengan Teknik Microwave Assisted Organic

Synthesis (MAOS) dan Uji Atraktannya pada Lalat Buah, *Laporan Hasil Penelitian*, Fakultas MIPA UII, Yogyakarta.

Sastrohamidjojo, H. 2004. *Kimia Minyak Atsiri*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta.

Utomo, M. Prajonto. 2010. Green Chemistry dengan Kimia Katalisis. *Prosiding* Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.

Varma, R. S. 2011. Solvent free Accelerated Organic Synthesis using Microwave, *Pure Appl. Chem*, 73, 193-198, IUPAC.

Zare, Abdolkarim., Hasaninejad, A., Reza, A., Beyzavi, M., Ali Khalafi-Nezhad, Pishahang, Nasrin., Parsaee, Z., Mahdavinasab, P., and Hayati, N. 2008. KF/Al_2O_3 as a Highly Efficient Reagent for The Synthesis of N-aryl Derivatives of Pyrimidine and Purine Nucleobases, *General Paper*, ARKIVOC.

Lampiran