



TESIS - TK 142541

**EKSTRAKSI MINYAK ATSIRI DARI DAUN KAYU
PUTIH (*Melaleuca Leucadendra* Linn.) DENGAN
METODE MICROWAVE HYDRODISTILLATION DAN
SOLVENT-FREE MICROWAVE EXTRACTION**

AVIARINA WIDYA ISMANTO
NRP. 02211650010004

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018



THESIS - TK 142541

ESSENTIAL OIL EXTRACTION OF *Melaleuca leucadendra* Linn. USING MICROWAVE HYDRODISTILLATION AND SOLVENT-FREE MICROWAVE EXTRACTION METHODS

AVIARINA WIDYA ISMANTO
Student Identity Number 02211650010004

SUPERVISOR
Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

MASTER PROGRAM
FIELD OF EXPERTISE PROCESS TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

EKSTRAKSI MINYAK ATSIRI DARI DAUN KAYU PUTIH (*Melaleuca Leucadendra* Linn.) DENGAN METODE MICROWAVE HYDRODISTILLATION DAN SOLVENT-FREE MICROWAVE EXTRACTION

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Aviarina Widya Ismanto

NRP. 02211650010004

Tanggal Ujian : 9 Juli 2018

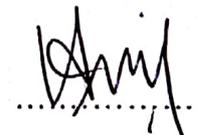
Periode Wisuda : September 2018

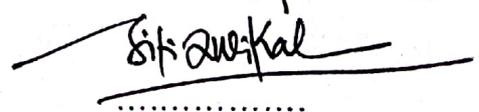
Disetujui oleh :

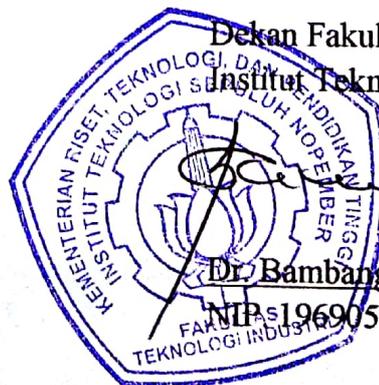
1. Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA (Pembimbing)
NIP. 19610802 198601 1 001
2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA (Penguji 1)
NIP. 19500428 197903 1 002
3. Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T. (Penguji 2)
NIP. 19760918 200312 2 002
4. Siti Zullaikah, S.T., M.T., PhD (Penguji 3)
NIP. 19780716 200812 2 002


.....


.....


.....


.....



Dekan Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember


Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, ST., MT
NIP. 19690507 199512 1 001

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga dapat menyelesaikan proposal penelitian dengan judul:

**EKSTRAKSI MINYAK ATSIRI DARI DAUN KAYU PUTIH (*Melaleuca
Leucadendra* Linn.) DENGAN METODE MICROWAVE
HYDRODISTILLATION DAN SOLVENT-FREE MICROWAVE
EXTRACTION**

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam penyelesaian proposal penelitian ini kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA., selaku Dosen Pembimbing dan juga Kepala Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
2. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
3. Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T, M.Eng, selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Perum Perhutani Kesatuan Pemangkuan Hutan (KPH) Mojokerto yang telah membantu penulis dalam pengumpulan sampel daun kayu putih.
5. Bapak dan Ibu Dosen Pengajar serta seluruh karyawan jurusan Teknik Kimia
6. Kedua orang tua, kakak dan keluarga besar penulis atas dukungan, motivasi dan doa.
7. Rekan-rekan Pascasarjana dan Strata 1 (S-1) Laboratorium Teknologi Proses, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Penulis menyadari naskah proposal ini masih belum sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun.

Surabaya, Juli 2018

Penulis

**EKSTRAKSI MINYAK ATSIRI DARI DAUN KAYU PUTIH (*Melaleuca
Leucadendra* Linn) DENGAN METODE MICROWAVE
HYDRODISTILLATION DAN SOLVENT-FREE MICROWAVE
EXTRACTION**

Nama Mahasiswa : Aviarina Widya Ismanto
NRP : 02211650010004
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

ABSTRAK

Kayu putih (*Melaleuca leucadendra L.*) merupakan salah satu komoditas ekspor minyak atsiri. Minyak kayu putih biasanya dihasilkan dari penyulingan secara konvensional yang prosesnya memerlukan energi yang besar, pelarut dalam jumlah yang banyak, dan waktu yang cukup lama. Sehingga pada penelitian ini akan menggunakan pengembangan dari metode konvensional yaitu metode *microwave hydrodistillation* dan metode *solvent-free microwave extraction* untuk mengoptimalkan proses ekstraksi minyak atsiri.

Tujuan dalam penelitian ini adalah mempelajari faktor-faktor yang berpengaruh terhadap metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* meliputi daya *microwave*, lama waktu ekstraksi, rasio antara bahan baku yang akan diekstrak dengan pelarut atau *distiller* yang digunakan, kondisi dan ukuran dari bahan baku yang akan diekstrak, serta pengaruh dari ada tidaknya penambahan pelarut pada metode *solvent-free microwave extraction* terhadap *yield* dan *recovery* minyak yang dihasilkan. Selain itu dalam penelitian ini juga akan ditentukan model kinetika untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra L.*) dalam kondisi segar dan kering. Pada ekstraksi dengan

metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dilakukan pada daya 264, 400, dan 600 W, rasio bahan baku terhadap *solvent*: 0,20; 0,30; 0,40, dan 0,50 g mL⁻¹ dan rasio bahan baku terhadap *distiller*: 0,06; 0,08; 0,10, dan 0,12 g mL⁻¹, ukuran bahan baku untuk daun kayu putih adalah utuh, setengah utuh (dipotong hingga ukurannya $\pm 50\%$ dari ukuran bahan baku utuh), dan cacah (dipotong hingga ukurannya $\leq 10\%$ dari ukuran bahan baku utuh), serta dengan waktu ekstraksi selama 1, 2, dan 3 jam dengan waktu pengamatan setiap 20 menit untuk metode *microwave hydrodistillation*, dan 30, 60, dan 90 menit dengan waktu pengamatan setiap 10 menit untuk metode *solvent-free microwave extraction*.

Dari hasil penelitian ini dapat diketahui bahwa ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* menghasilkan *yield* yang lebih tinggi apabila dibandingkan dengan ekstraksi menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*. Kondisi operasi yang optimal untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *solvent-free microwave extraction* diperoleh ketika menggunakan bahan berukuran utuh dengan daya *microwave* sebesar 400 W dan rasio antara bahan baku terhadap volume distiller (F/D) 0,1 g/mL yang menghasilkan *yield* sebesar 2,7092% untuk daun kayu putih segar dan 2,1227% untuk daun kayu putih kering. Sedangkan kondisi operasi yang optimal untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* diperoleh ketika menggunakan bahan setengah utuh dengan daya *microwave* 400 W dan rasio antara bahan baku terhadap pelarut (F/S) 0,4 g/mL yang menghasilkan *yield* sebesar 3,4460% untuk daun kayu putih segar dan 1,6238% untuk daun kayu putih kering. Berdasarkan pemodelan kinetika yang telah dilakukan, maka dapat dikatakan bahwa model kinetika orde dua dapat merepresentasikan lebih baik hasil eksperimen dari minyak kayu putih dari daun kayu putih segar dengan metode *microwave hydrodistillation* ($R^2 = 0,6927$) dan *solvent-free microwave extraction* ($R^2 = 0,7904$), sedangkan hasil eksperimen dari minyak kayu putih dari daun kayu putih kering dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* memiliki nilai koefisien determinasi (R^2) masing-masing 0,6927 dan 0,8853. Akumulasi *recovery* yang tertinggi diperoleh dari ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan kering dengan metode *solvent-free microwave*

extraction adalah sebesar 104,1463% dan 103,1864%. Sedangkan nilai akumulasi *recovery* untuk ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan kering dengan metode *microwave hydrodistillation* adalah 96,4548% dan 44,5117%. Berdasarkan hasil pengujian terhadap sifat fisik dari minyak kayu putih menunjukkan bahwa minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* memiliki kualitas (berat jenis dan kelarutan dalam alkohol) yang sama. Pengujian terhadap sifat kimia pada minyak kayu putih menggunakan analisa GC-MS menunjukkan kadar 1,8-Sineol dari minyak daun kayu putih segar yang diperoleh dengan metode *solvent-free microwave extraction* (74,9%) lebih besar jika dibandingkan dengan yang diperoleh menggunakan metode *microwave hydrodistillation* (74,48%). Sedangkan pengujian terhadap sifat kimia pada minyak kayu putih dari daun kayu putih kering menunjukkan kadar 1,8-Sineol yang diperoleh dengan metode *solvent-free microwave extraction* (82,59%) lebih besar jika dibandingkan dengan yang diperoleh menggunakan metode *microwave hydrodistillation* (40,62%).

Kata kunci: *microwave hydrodistillation*, *solvent-free microwave extraction*, minyak kayu putih, *Melaleuca leucadendra* Linn.

**ESSENTIAL OIL EXTRACTION FROM (*Melaleuca Leucadendra* Linn)
LEAF USING MICROWAVE HYDRODISTILLATION AND SOLVENT-
FREE MICROWAVE EXTRACTION METHODS**

Name : Aviarina Widya Ismanto
Student Identity Number : 02211650010004
Advisor : Prof. Dr. Ir. Mahfud, DEA

ABSTRACT

*Cajuput oil (*Melaleuca leucadendra* Linn) is one of the exported commodity for essential oil. Although cajuput oil is often extracted by conventional extraction method, the process consumes high energy and solvent, also long time. This experiment will be developing the conventional method, i.e. microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction methods to optimize the extraction process of cajuput oil.*

The research objective is to study the factors that may effect on the microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction methods such as microwave power, time consumption, duration of the extraction, ratio of the raw material with the used solvent, condition and size of the raw material, also impact of the added solvent on the solvent-free microwave extraction over the yield and the extracted oil recovery. Furthermore, the research will also be aimed to obtain the kinetic model of the cajuput oil using microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction.

*The used material of this experiment includes cajuput leaf (*Melaleuca leucadendra* L) in both fresh and dry condition. The extraction of the microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction methods is started at 264, 400, and 600 W, ratio of the raw material to the solvent is 0,20, 0,30, 0,40, and 0,50 g mL⁻¹, and ratio of the raw material to distiller is 0,06, 0,08, 0,10, and 0,12 g mL⁻¹, while the size of the raw material is the whole part of the leaf, half of the leaf (approx. ± 50% of the cajuput leaf), and small portion of the leaf (approx. ± 10%*

of the cajuput leaf) with the extraction time of 1, 2, and 3 hours for 20 minutes observation time using microwave hydrodistillation and the extraction time of 30, 60, 90 minutes for 10 minutes observation time using solvent-free microwave extraction.

From the research, it can be known that the extraction of cajuput oil using microwave hydrodistillation method produce higher yield when compared with solvent-free microwave extraction method. Optimum operating conditions for the cajuput oil extracted by the solvent-free microwave extraction method was obtained by using a whole part of the leaf with microwave power of 400 W and a ratio of raw material to volume distiller (F / D) of 0.1 g / mL generating a yield as much as 2.7092% for fresh cajuput leaves and 2.1227% for dried cajuput leaves. On the contrary, the optimum operating conditions for extracting cajuput oil by using microwave hydrodistillation method was achieved by using half of the leaf with microwave power of 400 W and a ratio of 0.4 g / mL solvent (F / S) raw material producing a yield of 3.4460% for fresh cajuput leaves and 1.6238% for dried cajuput leaves. Based on the kinetic modeling, it can be concluded that the second-order kinetic model can greatly represent the experimental results of cajuput oil from fresh cajuput leaves by microwave hydrodistillation method ($R^2 = 0.6927$) and solvent-free microwave extraction ($R^2 = 0.7904$). Meanwhile, experimental results of cajuput oil from dried cajuput leaves with microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction method have coefficient of determination (R^2) 0,6927 and 0,8853, respectively. The highest accumulation of cajuput oil recovery was obtained from the extraction of both fresh and dried leaf oil with solvent-free microwave extraction method of 104.1463% and 103.1864%, respectively. In contrast, the accumulated recovery value for extraction of fresh and dried leaf oil with microwave hydrodistillation method is 96,4548% and 44,5117%, respectively. Generating the test results on the physical properties of cajuput oil is shown that cajuput oil obtained by microwave hydrodistillation and solvent-free microwave extraction method have the same quality (density and solubility in alcohol). Tests on the chemical properties of cajuput oil using GC-MS analysis showed 1.8-Sineol content of fresh cajuput leaf oil obtained by solvent-free microwave extraction method (74.9%) greater than that of obtained using the method microwave

hydrodistillation (74.48%). In comparison, testing on the chemical properties of cajuput oil from dried cajuput leaves showed 1.8-Sineol content obtained by solvent-free microwave extraction method (82.59%) greater than that obtained using microwave hydrodistillation method (40, 62%)

Keywords: *microwave hydrodistillation, solvent-free microwave extraction, cajuput oil, Melaleuca leucadendra Linn.*

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN TESIS	ii
KATA PENGANTAR	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xvi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	4
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.4. Manfaat Penelitian	6
BAB II KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	
2.1. Tinjauan Umum Kayu Putih (<i>Melaleuca leucadendra</i> L.).....	7
2.1.1. Klasifikasi	7
2.1.2. Deskripsi Tanaman	7
2.2. Minyak Kayu Putih	9
2.2.1. Karakteristik Minyak Kayu Putih	9
2.2.2. Parameter Minyak Atsiri	12
2.3. Proses Pengambilan Minyak Atsiri	12
2.3.1. Metode Distilasi	12
2.4. Gelombang Mikro (<i>Microwave</i>)	16
2.4.1. Definisi Gelombang Mikro (<i>Microwave</i>)	16
2.4.2. Mekanisme Pemanasan dengan Gelombang Mikro (<i>Microwave</i>)	17
2.5. Ekstraksi dengan <i>Microwave</i> (<i>Microwave-assisted Extraction</i>)	18
2.6. Pemodelan Kinetika Ekstraksi	19

2.3.1. Model Kinetika Orde Satu	20
2.3.1. Model Kinetika Orde Dua	20
2.7. Penelitian Terdahulu	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1. Rancangan Penelitian	23
3.2. Bahan dan Alat	23
3.2.1. Bahan	23
3.2.2. Peralatan yang Digunakan	24
3.2.2.1. Peralatan untuk Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i>	24
3.2.2.2. Peralatan untuk Metode <i>Solvent-Free Microwave Extraction</i>	25
3.3. Prosedur Penelitian	26
3.3.1. Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i>	26
3.3.2. Metode <i>Solvent-Free Microwave Extraction</i>	26
3.4. Diagram Alir Penelitian	28
3.5. Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian	30
3.5.1. Kondisi Operasi	30
3.5.2. Variabel Penelitian	30
3.6. Besaran yang Diukur dan Analisa terhadap Minyak Atsiri	31
BAB VI HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Proses Ekstraksi Pada Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-Free Microwave Extraction</i>	33
4.2. Parameter yang Berpengaruh Pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-Free</i> <i>Microwave Extraction</i>	35
4.2.1. Pengaruh Daya <i>Microwave</i> terhadap <i>Yield</i> Minyak Kayu Putih	35
4.2.2. Pengaruh Rasio antara Bahan Baku dengan Pelarut (F/S) terhadap <i>Yield</i> Minyak Kayu Putih	40
4.2.3. Pengaruh Rasio antara Bahan Baku dengan Volume <i>distiller</i> (F/D) terhadap <i>Yield</i> Minyak Kayu Putih	41

4.2.4. Pengaruh Kadar Air terhadap Yield Minyak Kayu Putih .	43
4.2.5. Pengaruh Ukuran Bahan terhadap <i>Yield</i> Minyak Kayu Putih	45
4.2.6. Pengaruh Jenis Spesies Tumbuhan	46
4.3. Perbandingan <i>Recovery</i> pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-Free Microwave Extraction</i>	47
4.4. Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode <i>Microwave Hydrodistillation</i> dan <i>Solvent-Free Microwave Extraction</i>	49
4.5. Optimasi Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan <i>Response Surface Methodology</i> (RSM)	53
4.6. Hasil Analisa Properti Fisik Minyak Kayu Putih	55
4.7. Hasil Analisa SEM Kayu Putih	56
4.8. Hasil Analisa GC-MS Minyak Kayu Putih	58
BAB V KESIMPULAN	
5.1. Kesimpulan	63
DAFTAR PUSTAKA	65

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Tanaman kayu putih (<i>Melaleuca leucadendra</i> L.)	7
Gambar 2.2.	Struktur 1,8-sineol	10
Gambar 2.3.	Distilasi dengan air (<i>hydro distillation</i>)	12
Gambar 2.4.	Distilasi dengan uap dan air (<i>steam-hydro distillation</i>)	13
Gambar 2.5.	Distilasi dengan uap (<i>steam distillation</i>)	13
Gambar 2.6.	Sketsa gelombang elektromagnetik	14
Gambar 2.7.	Mekanisme pemanasan oleh gelombang mikro (<i>microwave</i>) (Taylor <i>et al.</i> , 2005)	17
Gambar 2.8.	Skema peralatan <i>microwave-assisted hydrodistillation</i>	18
Gambar 3.1.	Skema alat untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode <i>microwave hydrodistillation</i>	22
Gambar 3.2.	Skema alat untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode <i>solvent-free microwave extraction</i> .	23
Gambar 3.3.	Diagram alir penelitian untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode <i>microwave hydrodistillation</i>	26
Gambar 3.4.	Diagram alir penelitian untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode <i>solvent-free microwave extraction</i>	27
Gambar 4.1.	Grafik pengaruh daya <i>microwave</i> terhadap <i>yield</i> minyak daun kayu putih segar menggunakan metode <i>microwave hydrodistillation</i> dengan rasio F/S 0,4 g/mL	36
Gambar 4.2.	Grafik pengaruh daya <i>microwave</i> terhadap <i>yield</i> minyak daun kayu putih segar menggunakan metode <i>solvent-free microwave extraction</i> dengan rasio F/D 0,06 g/mL dan ukuran : (a) \pm 9 cm ; (b) \pm 3,8 cm dan (c) \pm 1,5 cm	37

Gambar 4.3.	Grafik pengaruh daya <i>microwave</i> terhadap <i>yield</i> minyak daun kayu putih kering menggunakan metode <i>microwave hydrodistillation</i> dengan ukuran : (a) ± 8 cm dan (b) $\pm 1,1$ cm	38
Gambar 4.4.	Grafik pengaruh daya <i>microwave</i> terhadap <i>yield</i> minyak daun kayu putih kering menggunakan metode <i>solvent-free microwave extraction</i> dengan ukuran ± 8 cm	39
Gambar 4.5.	Grafik pengaruh rasio antara bahan baku (kayu putih) dengan pelarut (F/S) terhadap <i>yield</i> minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode <i>microwave hydrodistillation</i>	41
Gambar 4.6.	Grafik pengaruh rasio antara bahan baku (kayu putih) dengan volume <i>distiller</i> (F/D) terhadap <i>yield</i> minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode <i>solvent-free microwave extraction</i>	42
Gambar 4.7.	Grafik pengaruh kadar air daun kayu putih terhadap <i>yield</i> minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode <i>microwave hydrodistillation</i> pada rasio F/S 0,3 g/mL	45
Gambar 4.8.	Grafik pengaruh kadar air daun kayu putih terhadap <i>yield</i> minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode <i>solvent-free microwave extraction</i> pada rasio F/D 0,06 g/mL	45
Gambar 4.9.	Pengaruh ukuran bahan terhadap <i>yield</i> minyak kayu putih segar yang diekstraksi pada daya 264 W, rasio F/S sebesar 0,4 g/mL, rasio F/D sebesar 0,08 g/mL dan waktu ekstraksi selama 1 jam	46
Gambar 4.10.	Akumulasi <i>recovery</i> dari minyak kayu putih dari (a) daun kayu putih segar dan (b) daun kayu putih kering yang diperoleh dengan metode <i>microwave hydrodistillation</i> dan <i>solvent-free microwave extraction</i> (rasio F/S 0,4 g/mL, rasio F/D 0,08 g/mL dan waktu ekstraksi 1 jam)	48
Gambar 4.11.	Perbandingan antara model kinetika orde satu dan orde dua	

	dengan hasil eksperimen pada ekstraksi minyak daun kayu putih segar yang diperoleh dengan metode (a) <i>microwave hydrodistillation</i> dan (b) <i>solvent-free microwave extraction</i> (daya <i>microwave</i> 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL dan rasio F/D 0,06 g/mL)	51
Gambar 4.12.	Perbandingan antara model kinetika orde satu dan orde dua dengan hasil eksperimen pada ekstraksi minyak daun kayu putih kering yang diperoleh dengan metode (a) <i>microwave hydrodistillation</i> dan (b) <i>solvent-free microwave extraction</i> (daya <i>microwave</i> 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL dan rasio F/D 0,06 g/mL)	53
Gambar 4.13.	<i>Response surface</i> (3-D) untuk minyak daun kayu putih segar yang menunjukkan efek dari (A) waktu ekstraksi dan (B) rasio F/S	54
Gambar 4.14.	<i>Response surface</i> (3-D) untuk minyak daun kayu putih segar yang menunjukkan efek dari (A) waktu ekstraksi dan (B) rasio F/D	55
Gambar 4.15.	Hasil SEM daun kayu putih dengan perbesaran 5.000 kali ukuran $\pm 1,1$ cm dengan penjelasan: (a) Sebelum ekstraksi, (b) Setelah ekstraksi menggunakan metode <i>microwave hydrodistillation</i> dengan daya <i>microwave</i> 400 W, (c) Setelah ekstraksi menggunakan metode <i>solvent-free microwave extraction</i> dengan daya <i>microwave</i> 400 W	57

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Komponen dalam minyak kayu putih	10
Tabel 2.2.	Standar mutu minyak kayu putih menurut SNI 06-3954-2006	11
Tabel 2.3.	Penelitian terdahulu	19
Tabel 4.1.	Data Kadar Air Bahan dan Pengaruhnya terhadap Massa Bahan	43
Tabel 4.2.	Linierisasi model kinetika orde satu dan dua dari ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan kering yang diperoleh dengan metode <i>microwave hydrodistillation</i> dan <i>solvent-free microwave extraction</i> (daya <i>microwave</i> 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL, rasio F/D 0,06 g/mL)	50
Tabel 4.3.	Hasil Analisa Properti Fisik Minyak Atsiri Kayu Putih	56
Tabel 4.4.	Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih menggunakan metode <i>Solvent-free microwave extraction</i>	59
Tabel 4.5.	Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih menggunakan metode <i>Microwave hydrodistillation</i>	60
Tabel 4.6.	Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih dari pabrik penyulingan minyak kayu putih Mojokerto dan Klon 71 dari Ponorogo	61

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara agraris yang memiliki beragam sumber daya alam hayati. Di antara keanekaragaman hayati tersebut diperkirakan 40-50 jenis tanaman penghasil minyak atsiri yang telah memasuki pangsa pasar internasional dan baru sebagian dari jenis minyak atsiri tersebut, seperti nilam, serai wangi, jahe, cengkeh, melati, kenanga, kayu putih, cendana, dan akar wangi.

Minyak atsiri yang dikenal dengan minyak terbang (*volatile oil*) atau minyak eteris (*essential oil*) dihasilkan oleh berbagai bagian tanaman aromatik. Minyak atsiri adalah bahan atau cairan yang bersifat mudah menguap (*volatile*), mempunyai rasa getir, dan memiliki bau mirip tanaman asalnya yang diambil dari bagian-bagian tanaman seperti daun, buah, biji, bunga, akar, rimpang, kulit kayu, bahkan seluruh bagian tanaman.

Minyak atsiri merupakan salah satu komoditas ekspor agroindustri potensial yang dapat menjadi andalan bagi Indonesia untuk mendapatkan devisa. Data statistik ekspor-impor dunia menunjukkan bahwa rata-rata pertumbuhan konsumsi minyak atsiri dan turunannya sebesar 5-10% pertahun. Kenaikan tersebut terutama didorong oleh perkembangan kebutuhan untuk industri food flavouring, industri komestik, dan wewangian. Minyak atsiri yang banyak disuling di Indonesia antara lain minyak nilam, cengkeh, pala, sereh wangi, akar wangi, minyak kayu putih, dan lain-lain. Sementara masih ada minyak atsiri yang potensial untuk dikembangkan diantaranya kemangi, gandapura, kapulaga, kayu manis, gaharu dan lain-lain (Dewan Atsiri Indonesia dan IPB, 2010).

Keanekaragaman tanaman aromatik yang menghasilkan minyak atsiri diperkirakan 150-200 species tanaman yang termasuk dalam beberapa famili diantaranya adalah: *Labiatae*, *Compositae*, *Lauraceae*, *Graminae*, *Myrtaceae*, *Umbiliferae* (Esti dan Sarwedi, 2001).

Kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) merupakan tanaman yang termasuk dalam family Myrtaceae dan mengandung lignin, *melaleucin* serta

terdiri atas senyawa 1,8-*sineol* (50–65%), *α-terpineol*, *valeraldehida*, dan *benzaldehida*. Efek farmakologis kayu putih diantaranya sebagai penghilang rasa sakit (analgetik), peluruh keringat (*diaphoretic*), antirematik, dan pereda kulit (*spasmolitic*).

Adanya prospek minyak atsiri yang relatif bagus di Indonesia tersebut seharusnya juga diikuti dengan penguasaan teknologi penyulingan dan usaha budidaya tanaman penghasil minyak atsiri, agar bisnis minyak atsiri mampu berkembang dalam hal kualitas maupun kuantitasnya guna mencukupi kebutuhan dunia dan mampu meningkatkan daya saing dengan pemasok dari negara lainnya. Hal ini dapat dilihat dari proses pengambilan minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) yang pada umumnya dilakukan dengan cara penyulingan air (*hydrodistillation*), penyulingan uap dan air (*steam-hydro distillation*), dan penyulingan uap langsung (*steam distillation*).

Lamanya waktu dan masih kecilnya yield yang didapat dari metode konvensional tersebut, maka perlu dipertimbangkan untuk menggunakan “*green technique*” baru dalam ekstraksi minyak atsiri dengan penggunaan energi, pelarut, dan waktu yang minimum. Sampai saat ini telah dikembangkan berbagai metode baru untuk mengekstrak minyak atsiri, salah satunya adalah dengan menggunakan *microwave* (*microwave-assisted extraction*).

Penelitian terdahulu menunjukkan bahwa ekstraksi dengan alat *microwave* merupakan alternatif yang bisa terus dikembangkan daripada metode konvensional, karena tingginya kadar kemurnian produk, minimnya pemakaian *solvent*, dan waktu proses yang singkat (Ferhat *et al.*, 2006). Beberapa ekstraksi dengan menggunakan *microwave* yang telah berhasil dikembangkan adalah metode *microwave hydrodistillation* yang merupakan kombinasi antara *hydrodistillation* dengan pemanasan menggunakan *microwave* (Stashenko *et al.*, 2004) dan metode *microwave steam distillation* yang merupakan kombinasi antara *steam distillation* dengan pemanasan menggunakan *microwave* (Chemat, 2008).

Untuk mengoptimalkan proses ekstraksi minyak atsiri, maka pada penelitian ini akan digunakan pengembangan dari metode *hydrodistillation* yaitu metode *microwave hydrodistillation*. Selain menggunakan metode *microwave hydrodistillation*, pada penelitian ini ekstraksi minyak atsiri dari daun kayu putih

(*Melaleuca leucadendra* Linn.) juga dilakukan dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*. Pemilihan penggunaan metode *solvent-free microwave extraction* ini disebabkan karena ekstraksi minyak atsiri dengan metode *solvent-free microwave extraction* tidak memerlukan penambahan pelarut seperti halnya ekstraksi yang dilakukan dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *microwave air-hydrodistillation*. Penelitian tentang penggunaan metode *solvent-free microwave extraction* saat ini juga sedang banyak dikembangkan. Hal ini dapat dilihat dari beberapa penelitian tentang ekstraksi minyak atsiri dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* telah dilakukan oleh Filly *et al.* (2014) dan Golmakani dan Moayyedi (2015). Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Filly *et al.* (2014) dan Golmakani dan Moayyedi (2015) tersebut, secara umum dapat dikatakan bahwa ekstraksi minyak atsiri dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* sedikit lebih efektif dan efisien apabila dibandingkan dengan metode *microwave hydrodistillation* dan jauh lebih efektif dan efisien apabila dibandingkan dengan metode konvensional *hydrodistillation*. Kelebihan ini juga didukung dari data penelitian sebelumnya, yaitu pada ekstraksi minyak kemangi (*Ocimum basilicum* L.) dengan bahan kemangi segar sebanyak 175 gram dengan pelarut aquades 400 mL menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dalam waktu tiga jam dan daya *microwave* 380 W diperoleh *yield* minyak sebanyak 0,668%. Sedangkan dengan metode *solvent-free microwave extraction* untuk bahan kemangi segar sebanyak 250 gram dalam waktu satu jam dan daya yang sama diperoleh *yield* sebanyak 2,281% (Putri dan Dewi, 2016).

Hasil penelitian sebelumnya menggunakan metode *water-steam hydrodistillation* pada daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) yang dilakukan oleh Pujiarti *et.al* (2011) menghasilkan *yield* sebesar 0,61-0,85% dengan waktu ekstraksi selama 5 jam.

Untuk mengoptimalkan proses ekstraksi minyak atsiri, maka pada penelitian ini akan digunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* (SFME). Metode *microwave hydrodistillation* merupakan kombinasi antara sistem penyulingan dengan air (*hydrodistillation*) dan penggunaan *microwave* sebagai pemanas (Golmakani dan Rezaei, 2008). Metode

SFME merupakan metode ekstraksi minyak atsiri tanpa menggunakan pelarut dengan pemanas *microwave* yang memiliki kelebihan diantaranya memiliki laju ekstraksi yang lebih cepat, *yield*, dan juga kemurnian ekstrak yang lebih tinggi karena tidak membutuhkan pelarut sehingga tidak berkontak dengan bahan kimia (Bayramoglu, 2012).

Atas dasar di atas, maka pada penelitian ini akan dilakukan ekstraksi minyak atsiri dari daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dengan dua metode yaitu *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Selain itu pada penelitian ini juga akan dipelajari beberapa faktor yang berpengaruh terhadap dua metode tersebut seperti daya *microwave*, rasio antara bahan baku yang akan diekstrak dengan pelarut atau *distiller* yang digunakan, kondisi bahan baku yang akan diekstrak (segar dan kering), serta ukuran dari bahan baku yang akan diekstrak. Diharapkan dengan menggunakan metode tersebut dapat diperoleh *yield* minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) yang optimal dengan mutu minyak yang dapat diterima di pasaran, serta akan dipelajari model kinetika reaksi dari ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) tersebut.

1.2 Perumusan Masalah

Penyulingan minyak kayu putih di Indonesia saat ini secara umum dilakukan dengan menggunakan metode konvensional, dimana penyulingan dengan menggunakan metode konvensional ini dalam prosesnya memerlukan energi yang besar, pelarut dalam jumlah yang banyak, dan waktu yang cukup lama. Oleh karena itu perlu dipertimbangkan untuk menggunakan “*green technique*” baru dalam ekstraksi minyak kayu putih dengan penggunaan energi, pelarut, dan waktu yang minimum. Salah satu “*green technique*” baru yang saat ini berhasil dikembangkan adalah ekstraksi dengan menggunakan *microwave (microwave-assisted extraction)*.

Berdasarkan dari penelitian yang telah dilakukan tersebut, maka pada penelitian ini ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dilakukan dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-*

free microwave extraction (SFME) dimana pada metode SFME ini proses ekstraksi dilakukan tanpa menggunakan pelarut apapun.

Untuk mengoptimalkan *yield* dan kualitas dari minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) yang diperoleh dari metode ekstraksi tersebut, maka diperlukan suatu kondisi operasi tertentu. Sehingga pada penelitian ini juga dipelajari beberapa parameter yang berpengaruh terhadap *yield* dan kualitas dari minyak kayu putih yang diperoleh dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* (SFME) dan *microwave hydrodistillation* (MHD), yang meliputi daya *microwave*, lama waktu ekstraksi, dan massa bahan baku yang akan diekstrak. Hal inilah yang selanjutnya dapat digunakan sebagai pertimbangan untuk menentukan kondisi operasi yang optimal untuk penyulingan minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.).

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mempelajari proses ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.
2. Menentukan kondisi operasi yang optimal (daya *microwave*, lama waktu ekstraksi, rasio antara bahan baku yang akan diekstrak dengan pelarut atau *distiller* yang digunakan, kondisi bahan baku yang akan diekstrak (segar dan kering), serta ukuran dari bahan baku yang akan diekstrak) dari ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.
3. Membandingkan pengaruh penambahan pelarut pada metode *solvent-free microwave extraction* dan *microwave hydrodistillation* terhadap *yield* dan *recovery* minyak atsiri (minyak kayu putih) yang dihasilkan.
4. Menentukan model kinetika untuk ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.

5. Membandingkan kualitas minyak atsiri dari daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) yang diekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.
6. Membandingkan kandungan senyawa dalam minyak kayu putih yang diekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation*, *solvent-free microwave extraction* dan *hydrodistillation*.
7. Mengetahui kandungan senyawa dalam minyak kayu putih antara klon di Mojokerto dan Ponorogo.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat, antara lain :

1. Memberikan informasi mengenai proses ekstraksi minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn.) dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* (SFME) yang tepat dan efektif dalam mendapatkan *yield* yang optimal.
2. Sebagai bahan referensi bagi para penyuling kayu putih (*Melaleuca leucadendra* L.) agar dapat menghasilkan minyak yang sesuai dengan SNI.
3. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti tentang minyak kayu putih (*Cajuput oil*).

BAB II

KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Tinjauan Umum Kayu Putih (*Melaleuca leucadendra* Linn)

2.1.1 Klasifikasi

Menurut Core (1955) dalam Sunanto (2013), tumbuhan kayu putih secara taksonomi dapat diklasifikasikan sebagai berikut :

Kingdom : Plantae
Sub Kingdom : Tracheobionta
Divisi : Magnoliophyta
Kelas : Magnoliopsida
Sub Kelas : Rosidae
Ordo : Myrtales
Famili : Myrtaceae
Genus : *Melaleuca*
Spesies : *Melaleuca leucadendra* Linn



Gambar 2.1. Tanaman kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn)

2.1.2 Deskripsi Tanaman

a. Sinonim

Melaleuca leucadendron Linn., *Melaleuca cajuputi* Roxb., *M. cajuputi* subspecies *cajuputi*, *Melaleuca viridiflora*, *Asteromyrtus symphiocarpa*, *Melaleuca folium*.

b. Nama Lokal

Ada beberapa nama daerah di Indonesia untuk tanaman ini, yaitu : kayu putih (Sumatra, Jawa), gelam (Jawa Barat).

c. Morfologi

Termasuk dalam famili Myrtaceae, tumbuhan kayu putih (*Melaleuca leucadendra* L.) dapat mencapai tinggi sekitar 22-40 m di atas tanah dengan diameter batang mencapai 1,5 m, kulit batangnya berlapis-lapis berwarna putih keabu-abuan dengan permukaan kulit yang terkelupas tidak beraturan. Batang pohonnya tidak terlalu besar, dengan percabangan yang menggantung ke bawah. Daun tunggal, agak tebal seperti kulit, bertangkai pendek, letak berseling. Helaian daun berbentuk jorong atau lanset, panjang 4,5 – 15 cm, lebar 0,75 – 4 cm, ujung dan pangkalnya runcing, tepi rata, tulang daun hampir sejajar. Permukaan daun berambut, warna hijau kelabu sampai hijau kecokelatan.

d. Ekologi dan Penyebaran

Kayu putih (*Melaleuca leucadendra* L.) merupakan tumbuhan yang tumbuh di dataran rendah sampai 400 meter dpl, sepanjang sungai, pesisir pantai atau rawa-rawa. Kayu putih dapat tumbuh di tanah tandus, tahan panas, dan dapat bertunas kembali setelah terjadi kebakaran.

Penyebaran tanaman kayu putih di Indonesia terdapat di beberapa daerah, yaitu pulau Jawa, Irian Jaya, Nusa Tenggara Timur, Maluku, Sumatra Selatan dan Sulawesi Tenggara. *Melaleuca leucadendra* L. ditanam pertama kali di Ponorogo dan tersebar ke Gunung Kidul di Yogyakarta, dan daerah-daerah lain seperti Gundi dan Surakarta di Jawa Tengah, Mojokerto dan Sukun di Jawa Timur, dan Cikampek, Majalengka, dan Indramayu di Jawa Barat (Pujiarti *et al.*, 2011). Tanaman kayu putih juga terdapat di Australia, Kuba, Brazil, Malaysia, Vietnam, Thailand, Mesir dan India.

e. Kegunaan

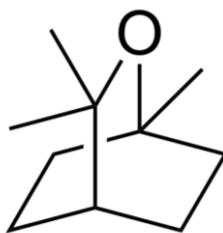
Kayu putih digunakan sebagai obat untuk menyembuhkan berbagai jenis penyakit – sebagai obat sakit perut dan saluran pencernaan (internal) serta sebagai obat kulit (obat luar). Selain itu memiliki khasiat sebagai obat oles bagi penderita sakit kepala. Sebagai obat internal, minyak tersebut berfungsi sebagai anthelmintic, terutama efektif sebagai obat demam. Jika diteteskan ke dalam gigi, dapat mengurangi rasa sakit gigi. Kayu putih dapat pula digunakan sebagai obat luar untuk penyakit rheumatik dan sebagai ekspektoran dalam kasus laringitis dan bronkitis (Guenther, 1990). Kayu putih digunakan dalam pengobatan tradisional sebagai obat pernapasan untuk perawatan saluran pernapasan nasal (Pino *et al.*, 2010).

2.2 Minyak Kayu Putih

2.2.1 Karakteristik Minyak Kayu Putih

Minyak kayu putih merupakan minyak atsiri yang diperoleh dari tanaman kayu putih (*Melaleuca leucadendra* L.). Minyak kayu putih terdapat pada beberapa bagian seperti daun, ranting dan buah. Minyak kayu putih berwarna jernih hingga kuning kehijauan, aromanya khas dan awet. Senyawa – senyawa dalam minyak kayu putih adalah 1,8-sineol, α -Terpineol, γ -Terpineol, limonene, α -Pinene, β -Pinene, γ -Terpinene dan golongan sesquiterpen lainnya yang belum teridentifikasi. Kandungan utama minyak kayu putih adalah 1,8-sineol atau eucalyptol.

1,8-sineol ($C_{10}H_{18}O$) merupakan senyawa yang termasuk golongan hidrokarbon teroksigenasi. Senyawa 1,8-sineol sangat mudah larut dalam air dingin, meleleh pada temperatur $1,5^{\circ}C$, dan mendidih pada temperatur $176,5^{\circ}C$.



Gambar 2.2. Struktur 1,8-sineol

Minyak kayu putih termasuk dalam komoditi ekspor minyak atsiri. Minyak kayu putih dapat digunakan dalam obat herbal, termasuk antiseptik, antipasmodik, antineuralgik, dan antirematik, serta dalam produk kosmetik. Beberapa penelitian juga menunjukkan kemanjuran dari minyak spesies *Melaleuca* seperti antibakteri, antiviral, antitermite dan antijamur (Pujiarti *et al.*, 2011). Senyawa 1,8-sineol merupakan senyawa utama dari minyak kayu putih yang berperan sebagai antimikrob, antioksidan, kekebalan tubuh, *analgesic*, dan spasmolitik (Angela dan Davis, 2010). Selain itu senyawa 1,8-sineol juga berpotensi sebagai anti-inflamasi (Juergens *et al.*, 2003). Senyawa metil eugenol dan turunannya, metil isoeugenol digunakan dalam industri parfum dan wewangian (Brophy *et al.*, 1988).

Tabel 2.1 Komponen dalam minyak kayu putih

Komponen	Komposisi (%)
Monoterpene hydrocarbons	
α -Thujene	0,28
α -Pinene	1,50
β -Pinene	1,42
β -Myrcene	0,78
Carene	0,29
D(+)- Linonene	5,93
γ -Terpinene	1,82
Terpinolene	0,67
Oxygenated hydrocarbons	
1,8-sineol	60,19

Komponen	Komposisi (%)
Terpinene-4-ol	0,78
Ocimenol	0,12
α -Terpineol	10,63
γ -Terpineol	1,46
Sesquiterpene hydrocarbons	
β -Caryophyllene	3,78
Humulen	0,53
β -Eudesmene	0,98
Patchoulene	0,77
Germacrene D	0,54
Oxygenated sesquiterpenes	
Globulol	3,60
Cubenol	0,23
Lainnya	
Eugenol	2,68
2-Pentanone	0,99

Sumber: Pujiarti *et al.*, 2011

Parameter dalam menentukan kualitas minyak kayu putih dapat dilihat dari kadar 1,8-sineol yang terdapat dalam minyak kayu putih. Berdasarkan rancangan SNI tahun 2006 kadar minimal 1,8-sineol dalam minyak kayu putih adalah 50%.

Tabel 2.2 Standar mutu minyak kayu putih menurut SNI 06-3954-2006

Karakteristik	SNI 06-3954-2006
Warna	Jernih hingga kuning kehijauan
Bobot jenis (20°/20°C)	0,900 – 0,930
Indeks bias (20°C)	1,450 – 1,470
Putaran Optik (20°C)	(-) 4° – 0°
Kelarutan dalam etanol 70%	1:1 sampai 1:10 jernih
Kadar sineol	50-60 %

2.2.2 Parameter Minyak Atsiri

Beberapa parameter yang biasanya dijadikan standar untuk mengenali kualitas minyak atsiri meliputi :

1. Berat Jenis

Berat jenis minyak atsiri didefinisikan sebagai perbandingan antara berat minyak dengan berat air pada volume air yang sama dengan volume minyak pada yang sama pula. Berat jenis sering dihubungkan dengan fraksi berat komponen-komponen yang terkandung didalamnya. Semakin besar fraksi berat yang terkandung dalam minyak, maka semakin besar pula nilai densitasnya. Biasanya berat jenis komponen terpen teroksigenasi lebih besar dibandingkan dengan terpen tak teroksigenasi (Sastrohamidjojo, 2004).

2. Kelarutan dalam Alkohol

Telah diketahui bahwa alkohol merupakan suatu senyawa yang memiliki gugus -OH. Ketika minyak atsiri dapat terlarut dengan alkohol, maka dalam komposisi minyak atsiri yang dihasilkan tersebut terdapat komponen-komponen terpen teroksigenasi. Kelarutan minyak dalam alkohol ditentukan oleh jenis komponen kimia yang terkandung dalam minyak. Pada umumnya minyak atsiri yang mengandung persenyawaan terpen teroksigenasi lebih mudah larut daripada yang mengandung terpen tak teroksigenasi (Guenther, 1987). Semakin tinggi kandungan terpen semakin rendah daya larutnya atau semakin sukar larut, karena senyawa terpen tak teroksigenasi merupakan senyawa non-polar yang tidak mempunyai gugus fungsional. Hal ini dapat disimpulkan bahwa semakin kecil kelarutan minyak atsiri pada alkohol (biasanya alkohol 90%) maka kualitas minyak atsirinya semakin baik (Sastrohamidjojo, 2004).

2.3 Proses Pengambilan Minyak Atsiri

2.3.1 Metode Distilasi

Distilasi (penyulingan) merupakan suatu proses pemisahan komponen-komponen suatu campuran yang terdiri atas dua jenis campuran atau lebih

berdasarkan perbedaan tekanan uap atau berdasarkan perbedaan titik didih dari komponen-komponen senyawa tersebut. Dalam industri minyak atsiri dikenal 3 (tiga) macam tipe distilasi berdasarkan kontak antara uap dan bahan yang akan disuling, yaitu :

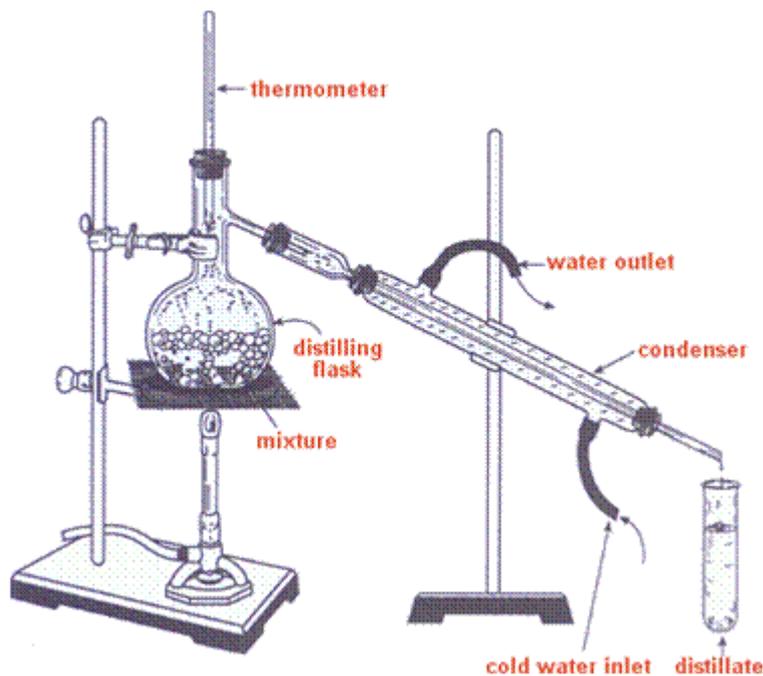
1. Distilasi dengan air (*Hydro Distillation*)

Prinsip penyulingan dengan air adalah adanya kontak langsung antara bahan dengan air mendidih. Bahan akan mengapung di atas air atau terendam sempurna tergantung berat jenis dan jumlah bahan yang disuling.

Cara kerja penyulingan dengan air adalah memasukkan bahan baku ke dalam ketel penyuling yang telah berisi air kemudian dipanaskan. Uap yang keluar dari ketel dialirkan dengan pipa yang dihubungkan dengan kondensor. Uap yang terdiri dari campuran uap air dan minyak akan terkondensasi menjadi cair dan ditampung dalam wadah. Selanjutnya cairan minyak dan air dipisahkan dengan separator pemisah minyak untuk diambil minyaknya saja.

Pengaruh utama penyulingan dengan air antara lain:

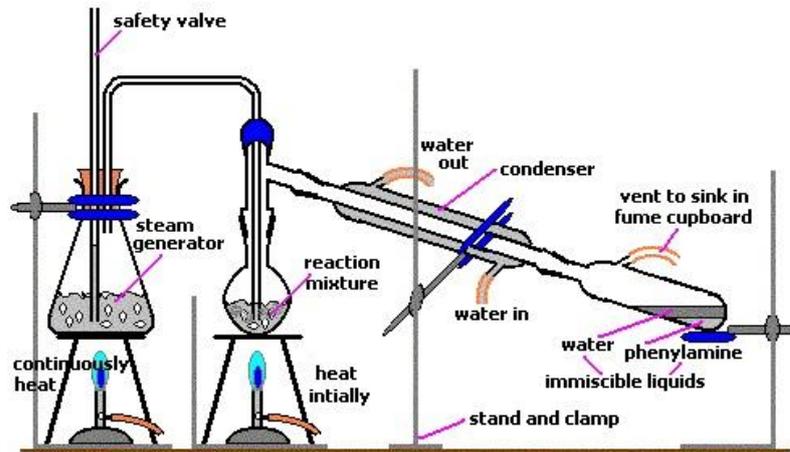
1. Difusi minyak atsiri dan air panas melalui membran tanaman
2. Hidrolisis komponen tertentu dari minyak esensial
3. Dekomposisi disebabkan oleh panas (Guenther, 1955).



Gambar 2.3. Distilasi dengan air (*hydro distillation*)

2. Distilasi dengan uap dan air (*Steam-Hydro Distillation*)

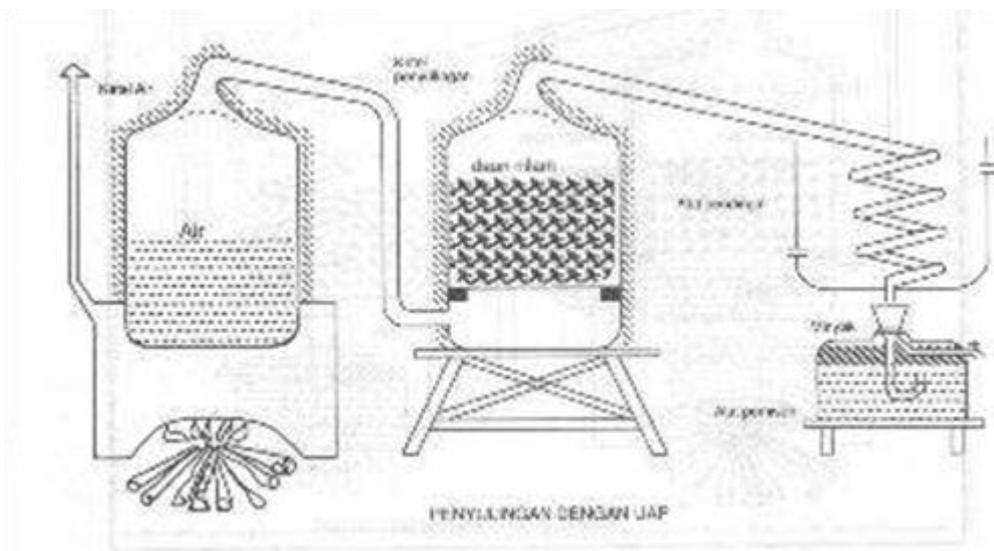
Prinsip penyulingan air dan uap adalah bahan baku dan air tidak bersinggungan langsung karena dibatasi dengan saringan diatas air. Metode kukus ini biasa dilengkapi sistem kohobasi yaitu air kondensat yang keluar dari separator masuk kembali secara otomatis ke dalam ketel agar meminimkan kehilangan air. Disisi lain, sistem kukus kohobasi lebih menguntungkan oleh karena terbebas dari proses hidrolisa terhadap komponen minyak atsiri dan proses difusi minyak dengan air panas. Selain itu dekomposisi minyak akibat panas akan lebih baik dibandingkan dengan metode uap (*Steam Distillation*). Metode penyulingan dengan sistem kukus ini dapat menghasilkan uap dan panas yang stabil oleh karena tekanan uap yang konstan. Pemanasan air dalam boiler dapat dilakukan dengan metode sebelumnya. Jenuh, dalam hal ini tekanan rendah uap akan naik melalui bahan baku. Metode ini memiliki dua hal utama yaitu (1) steam selalu jenuh, cair dan sangat panas, (2) bahan baku hanya bersentuhan dengan uap, dan tidak dengan air mendidih (Guenther, 1955).



Gambar 2.4. Distilasi dengan uap dan air (*steam-hydro distillation*)

3. Distilasi dengan uap (*Steam Distillation*)

Pada metode ini, bahan baku tidak kontak langsung dengan air maupun api namun hanya uap bertekanan tinggi yang difungsikan untuk menyuling minyak. Prinsip kerja metode ini adalah membuat uap bertekanan tinggi didalam boiler, kemudian uap tersebut dialirkan melalui pipa dan masuk ketel yang berisi bahan baku. Uap yang keluar dari ketel dihubungkan dengan kondensor. Cairan kondensat yang berisi campuran minyak dan air dipisahkan dengan separator yang sesuai berat jenis minyak (Guenther, 1955).



Gambar 2.5. Distilasi dengan uap (*steam distillation*)

2.4 Gelombang Mikro (*Microwave*)

2.4.1 Definisi Gelombang Mikro (*Microwave*)

Gelombang mikro atau *microwave* adalah gelombang elektromagnetik dengan rentang frekuensi super tinggi antara 300 MHz – 300 GHz. Rentang frekuensi tersebut antara frekuensi radio dan daerah inframerah dari spektrum elektromagnetik. Gelombang mikro telah digunakan secara luas dalam transmisi radar (panjang gelombang 1-25 cm) dan telekomunikasi.

Mekanisme pemanasan *microwave* berbeda dengan pemanasan konvensional. Dalam pemanasan konvensional, energi panas ditransfer dari sumber ke objek melalui konduksi dan konveksi. Dalam pemanasan *microwave*, energi elektromagnetik berubah menjadi panas melalui konduksi ionik dan rotasi dipol. Konduksi ionik mengacu pada gerakan ion dalam larutan di bawah medan elektromagnetik. Gesekan antara larutan dan ion menghasilkan panas. Rotasi dipol adalah reorientasi dipol bawah radiasi gelombang mikro. Sebuah molekul terpolarisasi berputar untuk menyesuaikan diri dengan medan elektromagnetik pada tingkat $4,9 \times 10^9$ kali per detik. Semakin besar momen dipol molekul, semakin kuat pula osilasi dalam medan *microwave* (Mitra, 2003).

Microwave bekerja dengan melewatkan radiasi gelombang mikro pada molekul air, lemak, maupun gula yang sering terdapat pada suatu bahan. Molekul-molekul ini akan menyerap energi elektromagnetik tersebut. Proses penyerapan energi ini disebut sebagai pemanasan dielektrik (*dielectric heating*). Molekul-molekul pada suatu bahan bersifat elektrik dipol (*electric dipoles*), artinya molekul tersebut memiliki muatan negatif pada satu sisi dan muatan positif pada sisi yang lain. Akibatnya, dengan kehadiran medan elektrik yang berubah-ubah yang diinduksikan melalui gelombang mikro pada masing-masing sisi akan berputar untuk saling mensejajarkan diri satu sama lain. Pergerakan molekul ini akan menciptakan panas seiring dengan timbulnya gesekan antara molekul yang satu dengan molekul lainnya. Energi panas yang dihasilkan oleh peristiwa inilah yang berfungsi sebagai agen pemanasan bahan di dalam dapur *microwave* (Kingston, 1997).

Dalam *microwave* terdapat sebuah tabung vakum elektronik yang disebut **magnetron** yang menghasilkan pancaran gelombang radio yang sangat pendek (*microwave*). Gelombang tersebut dipancarkan ke sebuah kincir yang terbuat dari logam yang disebut "*stirrer*" atau pengaduk. *Stirrer* ini berputar selama magnetron memancarkan gelombang radio sehingga gelombang radio tersebut terpancarkan dan terdistribusi secara merata ke dalam ruang masak dari *microwave*. Dalam ruang masak, gelombang *microwave* yang sudah didistribusikan akan mengubah arah molekul-molekul dari suatu bahan (terutama air). Perubahan tersebut terjadi dengan sangat cepat yaitu sekitar 2450 megahertz atau 2,45 milyar siklus perdetik. Perubahan yang sedemikian cepat inilah yang kemudian menimbulkan panas yang akhirnya memasak bahan tersebut. *Microwave* memasak bahan dengan cepat karena panas langsung ditimbulkan di dalam bahan itu sendiri, berbeda dengan oven konvensional yang cuma memanaskan dinding tempat bahan dan udara di sekitarnya.

2.4.2 Mekanisme Pemanasan dengan Gelombang Mikro (*Microwave*)

Proses pemanasan dengan gelombang mikro melibatkan agitasi molekul polar atau ion yang bergetar di bawah pengaruh medan magnet atau listrik yang bergetar. Dalam medan yang bergetar, partikel-partikel berusaha untuk mengorientasi diri agar menjadi sefasa. Gerakan partikel-partikel dibatasi oleh gaya dalam partikel yang menghasilkan gerakan acak hingga akhirnya menghasilkan panas.

Respon berbagai material terhadap radiasi gelombang mikro beragam dan tidak semua material dapat mengalami pemanasan oleh gelombang mikro, hanya material yang mengabsorpsi radiasi gelombang mikro saja yang sesuai dengan *microwave chemistry*. Material ini dikelompokkan berdasarkan mekanisme pemanasannya :

1. Polarisasi dipolar

Polarisasi dipolar merupakan proses menghasilkan panas oleh molekul polar. Adanya gaya dalam molekul menyebabkan molekul polar tidak dapat mengikuti orientasi medan. Peristiwa tersebut menghasilkan pergerakan partikel acak yang akan menghasilkan panas.

Polarisasi dipolar dapat menghasilkan panas dengan salah satu atau dua mekanisme ini:

- a. interaksi antara molekul pelarut polar, seperti: air, metanol, dan etanol
- b. interaksi antara molekul terlarut polar, seperti: amonia dan asam format

Radiasi gelombang mikro memiliki frekuensi yang sesuai (0,3-30 GHz) untuk mengosilasi partikel polar dan bernilai cukup besar untuk interaksi intermolekul. Di samping itu, energi foton gelombang mikro relatif sangat rendah (0,037 kkal/mol) apabila dibandingkan dengan energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan molekul (80-120 kkal/mol). Oleh karena itu, eksitasi molekul dengan gelombang mikro tidak mempengaruhi struktur molekul. Interaksi yang terjadi murni kinetik.

2. Mekanisme konduksi

Panas dihasilkan karena adanya resistansi terhadap arus listrik. Medan elektromagnetik yang bergetar menghasilkan getaran elektron atau ion dalam konduktor dan menghasilkan arus listrik. Arus yang masuk ke dalam tahanan internal akan memanaskan konduktor.

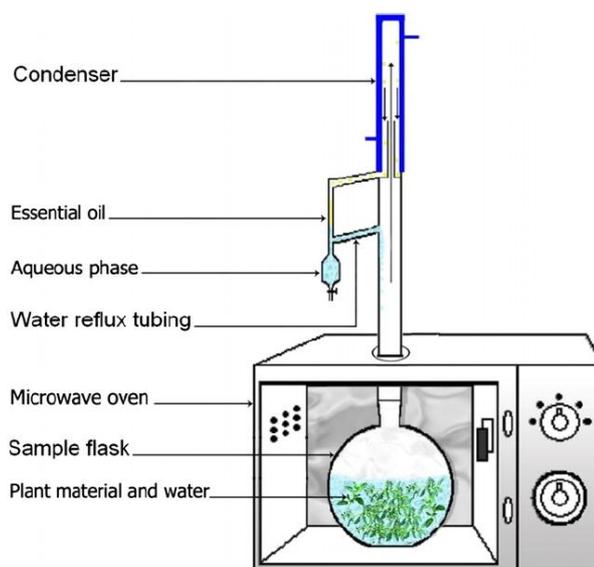
3. Polarisasi antarmuka (*interfacial polarization*)

Mekanisme pemanasan jenis ini merupakan gabungan dari mekanisme polarisasi dipolar dan mekanisme konduksi.

2.5 Ekstraksi dengan *Microwave (Microwave-assisted Extraction)*

Pada ekstraksi dengan *microwave*, bahan yang akan diekstrak ditempatkan di dalam labu yang terbuat dari gelas atau plastik dengan tujuan agar dapat ditembus oleh radiasi *microwave*. Pelarut dan/atau bahan kemudian akan menyerap radiasi tersebut. Adanya molekul polar dalam medan elektromagnetik baik yang terdapat dalam pelarut dan/atau bahan selanjutnya akan berosilasi dengan frekuensi yang sesuai. Hal ini disebabkan karena molekul tersebut berusaha untuk mengikuti medan elektromagnetik dan menyejajarkan diri agar sefasa dengan medan elektromagnetik. Akan tetapi dengan adanya molekul yang tidak mengikuti orientasi medan elektromagnetik menyebabkan partikel bergerak secara acak, dimana hal inilah yang kemudian menyebabkan terjadinya gesekan atau tumbukan antar partikel. Adanya gesekan atau tumbukan antar partikel inilah yang nantinya

menimbulkan panas. Peristiwa inilah yang nantinya menyebabkan dinding sel menjadi pecah dan minyak atsiri di dalamnya dapat bebas keluar.



Gambar 2.6. Skema peralatan *microwave-assisted hydrodistillation*

Adanya kandungan air di dalam bahan tanaman dan juga adanya panas akibat menyerap energi elektromagnetik menyebabkan sebagian minyak atsiri akan larut dalam air yang terdapat dalam kelenjar tanaman. Campuran minyak dalam air kemudian akan berdifusi keluar dengan proses osmosis melalui selaput membran hingga nantinya sampai di permukaan bahan untuk selanjutnya akan menguap. Difusi minyak atsiri dan air yang melalui membran tanaman inilah yang disebut proses hidrodifusi. Metode ini dapat digunakan untuk senyawa organik semi-volatile dan non-volatile serta hidrokarbon minyak bumi (Mitra, 2003).

2.6 Pemodelan Kinetika Ekstraksi

Pada penelitian ini pemodelan kinetika untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dilakukan dengan menggunakan model orde satu dan orde dua. Kemudian dapat diketahui model kinetika yang sesuai dengan hasil eksperimen untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.

2.9.1 Model Kinetika Orde Satu

Persamaan kinetika orde satu menurut Lagergren (Lagergren, 1898; Reddad *et al.*, 2002; Ho, 2004) dapat ditulis dalam bentuk diferensial sebagai berikut:

$$\frac{dC_t}{dt} = k_1(C_S - C_t) \quad (1)$$

dimana k_1 (min^{-1}) adalah konstanta laju ekstraksi untuk orde satu dan t (min) adalah waktu ekstraksi.

Selanjutnya Persamaan (1) diintegrasikan dengan menggunakan kondisi batas $C_t = 0$ pada $t = 0$ dan $C_t = C_t$ pada $t = t$:

$$\ln\left(\frac{C_S}{C_S - C_t}\right) = k_1 t \quad (2)$$

Persamaan (2) yang telah diperoleh tersebut dapat diubah menjadi bentuk linier sebagai berikut:

$$\log(C_S - C_t) = \log(C_S) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Kemudian dibuat *plot* antara $\log(C_S - C_t)$ dengan t untuk mendapatkan *slope* dan *intercept* yang nantinya dapat digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju ekstraksi untuk orde satu (k_1) dan nilai kapasitas ekstraksi (C_S).

2.9.2 Model Kinetika Orde Dua

Persamaan kinetika orde dua untuk laju ekstraksi menurut Ho *et al.* (2005) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{dC_t}{dt} = k_2(C_S - C_t)^2 \quad (4)$$

dimana k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$) adalah konstanta laju ekstraksi untuk orde dua.

Dengan melakukan pengelompokan variabel pada Persamaan (4) didapatkan:

$$\frac{dC_t}{(C_S - C_t)^2} = k_2 dt \quad (5)$$

Selanjutnya Persamaan (8) dapat diperoleh dengan cara mengintegrasikan Persamaan (5) menggunakan kondisi batas $C_t = 0$ pada $t = 0$ dan $C_t = C_t$ pada $t = t$ dan dengan melakukan penataan ulang sebagai berikut:

$$\frac{1}{(C_S - C_t)} - \frac{1}{C_S} = k_2 t \quad (6)$$

$$C_t = C_S - \frac{C_S}{1 + C_S k_2 t} \quad (7)$$

$$C_t = \frac{C_S^2 k_2 t}{1 + C_S k_2 t} \quad (8)$$

Persamaan (8) adalah hukum laju ekstraksi terintegrasi untuk orde dua dan dapat diubah lagi menjadi bentuk linier sebagai berikut:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_2 C_S^2} + \frac{t}{C_S} \quad (9)$$

Laju ekstraksi (C_t/t) dapat diperoleh dari Persamaan (10) sebagai berikut:

$$\frac{C_t}{t} = \frac{1}{(1/k_2 C_S^2) + (t/C_S)} \quad (10)$$

dan laju awal ekstraksi h , dengan $C_t = t$ ketika t mendekati 0, dapat didefinisikan sebagai:

$$h = k_2 C_S^2 \quad (11)$$

Persamaan (8) dapat diubah lagi sehingga akhirnya didapatkan:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{t}{C_S} + \frac{1}{h} \quad (12)$$

Laju awal ekstraksi h , kapasitas ekstraksi C_S , dan konstanta laju ekstraksi untuk orde dua k_2 dapat ditentukan secara eksperimental dari *slope* dan *intercept* dengan cara membuat *plot* antara t/C_t dengan t .

2.7 Penelitian Terdahulu

Tabel 2.3 Penelitian terdahulu

Bahan yang diekstrak	Kondisi operasi yang digunakan	Yield yang diperoleh	Referensi
Kemangi (<i>Ocimum basilicum</i> L.)	SFME: Daya = 500 W; F/D = 250 g/mL; t = 30 menit HD: F/S = 0,083 g/mL; t = 4,5 jam; s = akuades	SFME: Yield = 0,029 % HD: Yield = 0,028 %	Lucchesi et al. (2004)
Thyme (<i>Thymus vulgaris</i> L.)	MHD: Daya = 990 W; t = 2 jam	MHD: Yield = (2,52 ± 0,00) %	Golmakani et al. (2008)

Bahan yang diekstrak	Kondisi operasi yang digunakan	Yield yang diperoleh	Referensi
	HD: t = 4 jam; s = akuades	HD: <i>Yield</i> = (2,39 ± 0,06) %	
Bunga mangga (<i>Mangifera indica</i> L.)	MHD: Daya = 800 W; t = 75 menit; s = akuades HD: t = 4 jam; s = akuades	MHD: <i>Yield</i> = 0,16% HD: <i>Yield</i> = 0,11%	Wang <i>et al.</i> (2010)
Kayu putih (<i>Melaleuca leucadendra</i> Linn)	WSD: t = 5 jam, s = akuades	WSD: <i>Yield</i> = 0,61 – 0,85 %	Pujiarti <i>et.al</i> (2011)
Lemongrass	SFME: Daya = 464 W; t = 20 menit; F/D = 0,1 g/mL MHD: Daya = 464 W; t = 90 menit; F/S = 0,2 g/mL	SFME: <i>Yield</i> = 1,72 % MHD: <i>Yield</i> = 1,61 %	Singh <i>et al.</i> (2014)
Kenanga (<i>Cananga odorata</i>)	SFME Daya = 380 W ; F/D = 0,1 g/mL	SFME <i>Yield</i> = 4,179 %	Putri dan Dewi (2016)
Kayu cendana (<i>Santalum album</i>)	MAHD: Daya = 600 W; F/S= 0,05 g/mL; v = 5 L/min; t = 2 jam MHD: Daya = 600 W; F/S= 0,05; t = 2 jam	MAHD: <i>Yield</i> = (1,2184 ± 0,1139) % MHD: <i>Yield</i> = (1,3170 ± 0,0973) %	Kusuma dan Mahfud (2016)

SFME, *solvent-free microwave extraction*; HD, *hydrodistillation*; MHD, *microwave hydrodistillation*; MAHD, *microwave air-hydrodistillation*; WSD, *water-steam distillation*; t = waktu; F/S = *feed to solvent ratio*; F/D = *feed to distiller ratio*; s = pelarut; v = laju aliran (*flow rate*).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Bahan yang digunakan adalah daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn). Metode yang digunakan adalah *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Metode *microwave hydrodistillation* secara umum terdiri dari dua bagian utama yaitu *microwave* yang berfungsi sebagai pemanas, dan kondensor yang berfungsi sebagai sistem pendingin. Pada ekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation* tersebut digunakan pelarut akuades. Sedangkan pada metode *solvent-free microwave extraction*, ekstraksi minyak atsiri dilakukan tanpa menambahkan pelarut (Bayramoglu *et al.*, 2008).

Dalam ekstraksi minyak atsiri dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*, uap yang dihasilkan kemudian dikondensasikan dan menghasilkan distilat yang terdiri atas fase minyak dan fase air. Distilat tersebut selanjutnya dipisahkan dengan menggunakan corong pemisah. Setelah dipisahkan, minyak yang diperoleh didehidrasi dengan Na₂SO₄ anhidrat. Minyak yang telah didehidrasi ini kemudian disimpan pada temperatur 4°C sampai minyak dianalisa (Ferhat *et al.*, 2006).

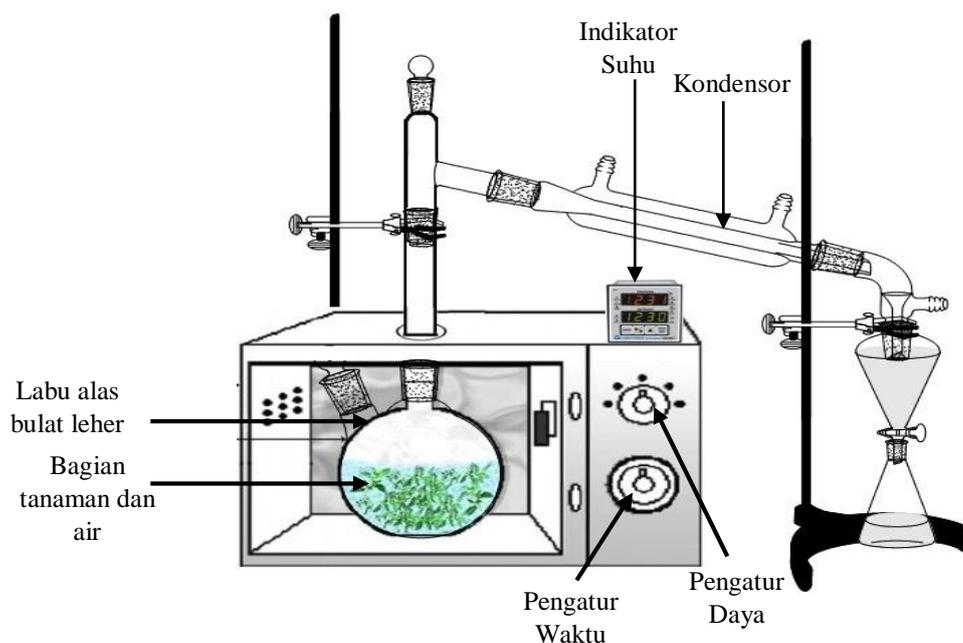
3.2 Bahan dan Alat

3.2.1 Bahan

1. Daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn) yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Mojokerto dalam bentuk daun segar dan daun yang telah dikeringkan.
2. Akuades
Akuades dalam penelitian ini digunakan sebagai *solvent* untuk metode *microwave hydrodistillation*. Sedangkan air yang digunakan pada kondensor untuk proses pendinginan adalah air PDAM.
3. Na₂SO₄ anhidrat
Na₂SO₄ anhidrat dalam penelitian ini digunakan untuk mengikat (menyerap) kandungan air yang masih terdapat dalam minyak atsiri.

3.2.2 Peralatan yang Digunakan

3.2.2.1 Peralatan untuk Metode *Microwave Hydrodistillation*



Gambar 3.1. Skema alat untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation*

Deskripsi peralatan:

Skema peralatan untuk metode *microwave hydrodistillation* dapat dilihat pada Gambar 3.1. Peralatan utama terdiri dari *microwave* dan *distiller* yang terbuat dari labu alas bulat leher dua *Pyrex* yang dilengkapi konektor *three way*, kondensor *liebig*, *adaptor*, corong pemisah. Spesifikasi peralatan utama adalah sebagai berikut:

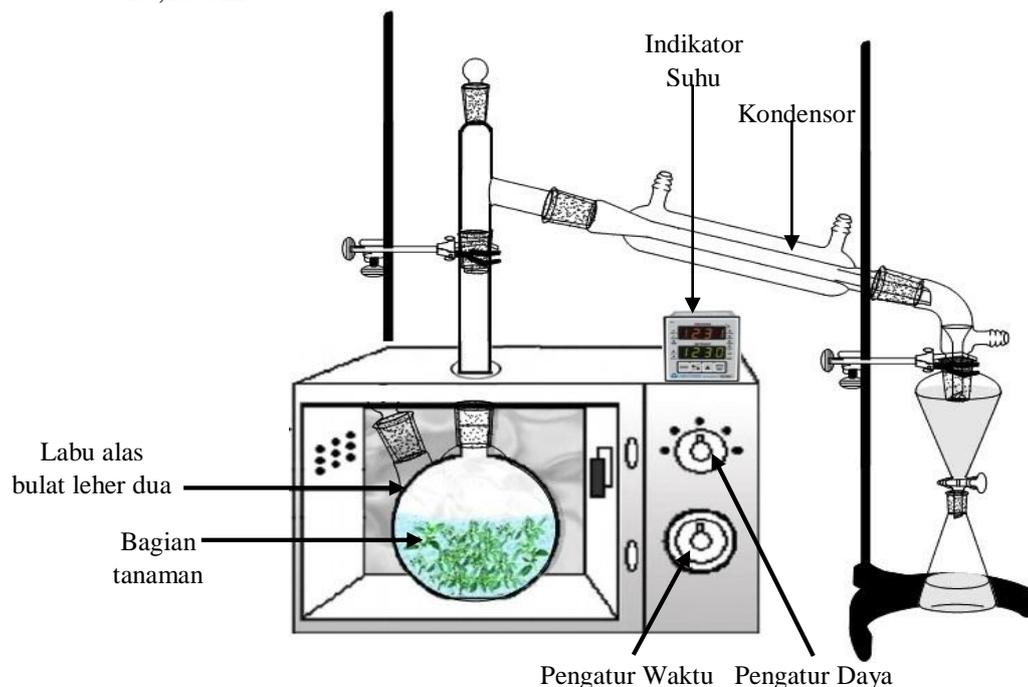
- *Distiller* yang digunakan terbuat dari labu alas bulat leher dua *Pyrex* dengan ukuran 1 liter
- *Microwave* yang digunakan Electrolux model EMM2308X dengan spesifikasi sebagai berikut:
 - Daya maksimum: 800 W
 - Tegangan 220 V, Daya 1250 W
 - Frekuensi magnetron 2450 MHz (2,45 GHz)
 - Dimensi *microwave*: Panjang = 48,5 cm, Lebar = 37,0 cm, dan Tinggi = 29,25 cm

3.2.2.2 Peralatan untuk Metode *Solvent-Free Microwave Extraction*

Deskripsi peralatan:

Skema peralatan untuk metode *solvent-free microwave extraction* dapat dilihat pada Gambar 3.2. Peralatan utama terdiri dari *microwave* dan *distiller* yang terbuat dari labu alas bulat leher dua *Pyrex* yang dilengkapi konektor *three way*, kondensor *liebig*, *adaptor*, dan corong pemisah. Spesifikasi peralatan utama adalah sebagai berikut:

- *Distiller* yang digunakan terbuat dari labu alas bulat leher dua *Pyrex* dengan ukuran 1 liter
- *Microwave* yang digunakan Electrolux model EMM2308X dengan spesifikasi sebagai berikut:
 - Daya maksimum: 800 W
 - Tegangan 220 V, Daya 1250 W
 - Frekuensi magnetron 2450 MHz (2,45 GHz)
 - Dimensi *microwave*: Panjang = 48,5 cm, Lebar = 37,0 cm, dan Tinggi = 29,25 cm



Gambar 3.2. Skema alat untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Metode *Microwave Hydrodistillation*

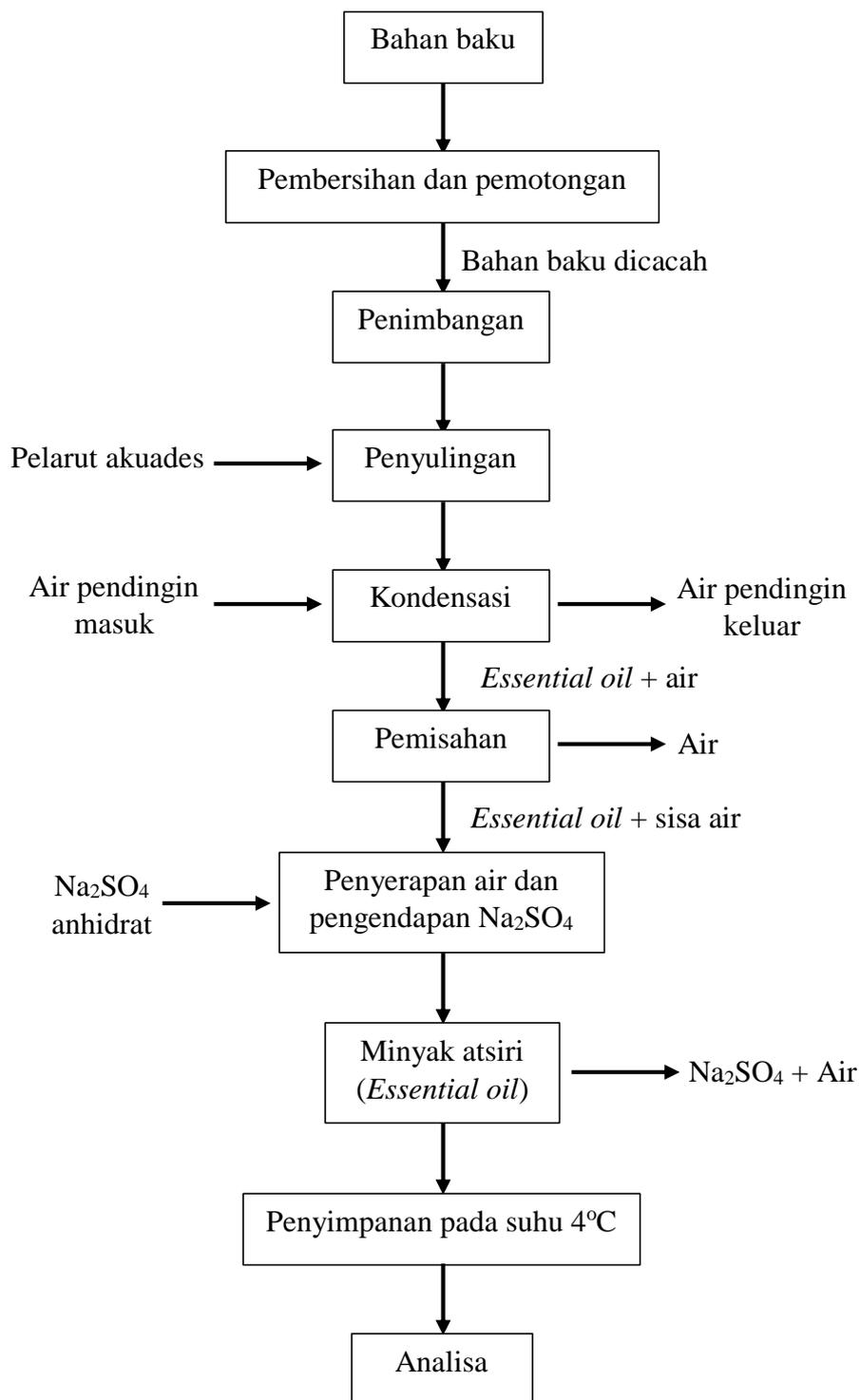
1. Menimbang bahan baku sesuai dengan rasio bahan baku terhadap *solvent* yang telah ditentukan
2. Melakukan instalasi alat ekstraksi (Gambar 3.1)
3. Memasukkan bahan baku yang telah ditimbang pada *distiller* dan menambahkan pelarut (akuades) sebanyak 300 mL
4. Mengalirkan air pada sistem pendingin (kondensor *liebig*)
5. Menyalakan *microwave* agar *distiller* yang telah terisi bahan baku dan pelarut mendapatkan paparan radiasi *microwave* sesuai kondisi operasi dan variabel penelitian
6. Menunggu sampai tetes pertama keluar dari *adaptor*
7. Menghitung waktu ekstraksi mulai tetes pertama keluar dari *adaptor*
8. Menghentikan proses ekstraksi setelah waktu yang telah ditentukan
9. Memisahkan minyak dari air dengan menggunakan corong pemisah
10. Menambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat (menyerap) kandungan air yang masih terdapat dalam minyak atsiri
11. Menimbang minyak atsiri yang diperoleh dengan menggunakan neraca analitik
12. Menyimpan minyak atsiri dalam botol vial pada temperatur 4°C
13. Melakukan analisa terhadap minyak atsiri yang dihasilkan

3.3.2 Metode *Solvent-Free Microwave Extraction*

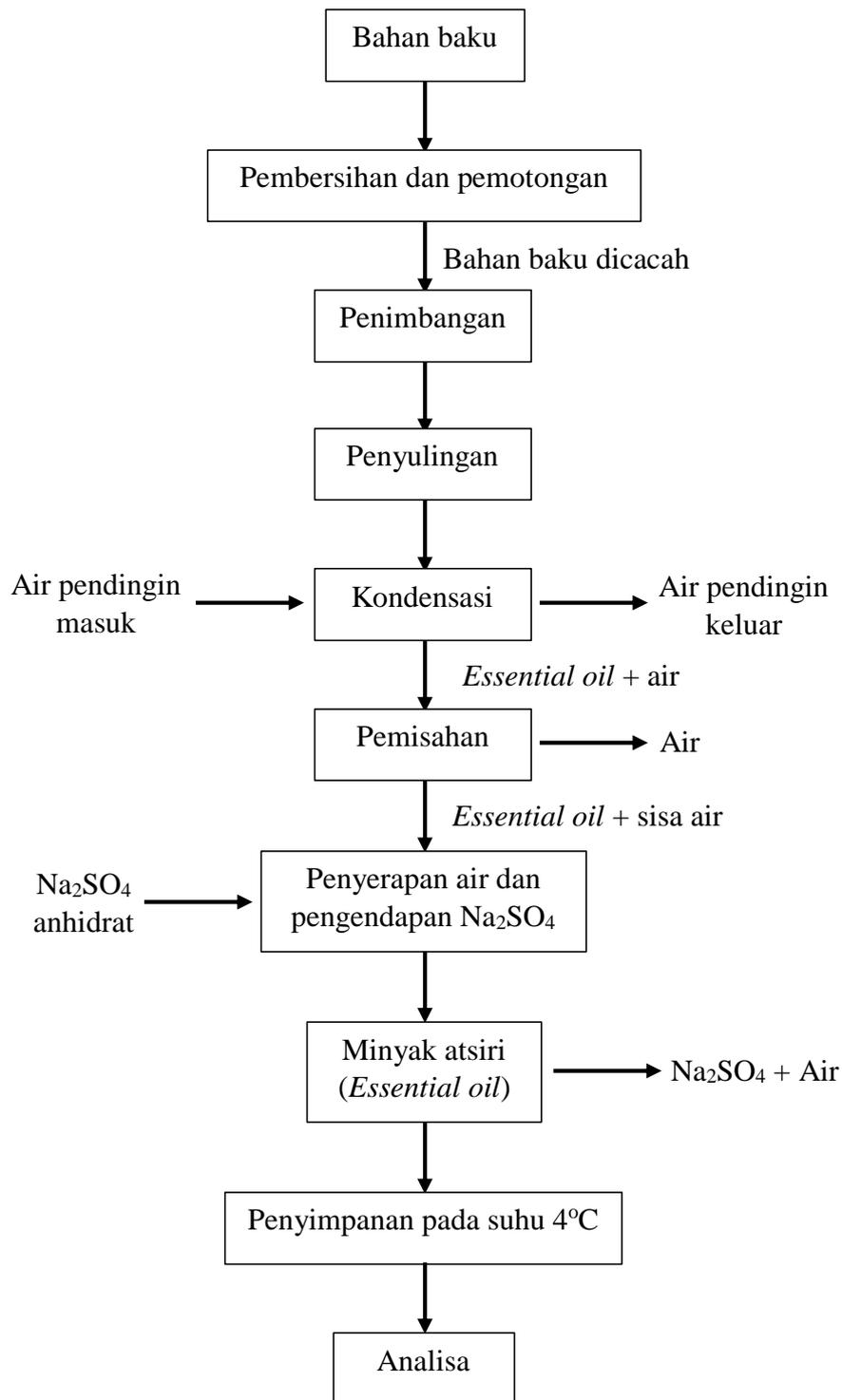
1. Menimbang bahan baku sesuai dengan rasio bahan baku terhadap *distiller* yang telah ditentukan
2. Melakukan instalasi alat ekstraksi (Gambar 3.2)
3. Memasukkan bahan baku yang telah ditimbang pada *distiller*
4. Mengalirkan air pada sistem pendingin (kondensor *liebig*)
5. Menyalakan *microwave* agar *distiller* yang telah terisi bahan baku mendapatkan paparan radiasi *microwave* sesuai kondisi operasi dan variabel penelitian
6. Menunggu sampai tetes pertama keluar dari *adaptor*

7. Menghitung waktu ekstraksi mulai tetes pertama keluar dari *adaptor*
8. Menghentikan proses ekstraksi setelah waktu yang telah ditentukan
9. Memisahkan minyak dari air dengan menggunakan corong pemisah
10. Menambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat (menyerap) kandungan air yang masih terdapat dalam minyak atsiri
11. Menimbang minyak atsiri yang diperoleh dengan menggunakan neraca analitik
12. Menyimpan minyak atsiri dalam botol vial pada temperatur 4°C
13. Melakukan analisa terhadap minyak atsiri yang dihasilkan

3.4 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.3. Diagram alir penelitian untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation*



Gambar 3.4. Diagram alir penelitian untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*

3.5 Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

3.5.1 Kondisi Operasi

Kondisi operasi yang digunakan untuk metode *microwave hydrodistillation* adalah sebagai berikut:

- a. Tekanan atmosferik
- b. Volume pelarut 200 mL

Kondisi operasi yang digunakan untuk metode *solvent-free microwave extraction* adalah pada tekanan atmosferik.

3.5.2 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Metode ekstraksi: *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.
- b. Daya *microwave*: 264 W, 400 W dan 600 W.
- c. Rasio bahan baku terhadap *solvent*: 0,20, 0,30, 0,40, dan 0,50 g/mL.
- d. Rasio bahan baku terhadap *distiller*: 0,06, 0,08, 0,10, dan 0,12 g/mL.
- e. Kondisi bahan baku: segar dan kering (kadar air $\pm 10\%$).
- f. Ukuran bahan baku: untuk daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn) adalah utuh, setengah utuh (dipotong hingga ukurannya $\pm 50\%$ dari ukuran bahan baku utuh), dan cacah (dipotong hingga ukurannya $\leq 10\%$ dari ukuran bahan baku utuh).
- g. Waktu ekstraksi untuk *microwave hydrodistillation*: 1, 2, dan 3 jam dengan pengamatan yang dilakukan setiap 20 menit.
- h. Waktu ekstraksi untuk *solvent-free microwave extraction*: 30, 60, dan 90 menit dengan pengamatan yang dilakukan setiap 10 menit.

3.6 Besaran yang Diukur dan Analisa terhadap Minyak Atsiri

Adapun beberapa besaran dan analisa yang dilakukan terhadap minyak kayu putih yang diperoleh antara lain:

1. Pengukuran *yield* minyak atsiri

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

2. Pengukuran *recovery* minyak atsiri

$$Recovery = \frac{\text{massa minyak atsiri hasil ekstraksi}}{\text{massa minyak atsiri hasil soxhlet}} \times 100$$

3. Minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn) dianalisa komposisinya dengan menggunakan GC-MS.
4. Daun kayu putih (*Melaleuca leucadendra* Linn) sebelum dan sesudah diekstraksi dianalisa morfologi permukaannya dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*)
5. Penetapan sifat fisik:
 - a. Analisa berat jenis dengan menggunakan piknometer
 - b. Analisa kelarutan dalam alkohol

Halaman ini dikosongkan

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Proses Ekstraksi Minyak Kayu Putih Menggunakan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-Free Microwave Extraction*

Pada penelitian ini dilakukan ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *microwave hydrodistillation* (MHD) dan *solvent-free microwave extraction* (SFME). Dilakukan refluks atau *recycle* pelarut (pengembalian air destilat sebagai pelarut) ke dalam labu *distiller* yang disebut kohobasi pada masing-masing metode. Hal ini dikarenakan pelarut yang dipakai akan cepat habis apabila tidak ditambahkan atau dilakukan pengembalian pelarut lagi. *Recycle* atau kohobasi ini juga bertujuan untuk menghindari kehilangan minyak yang masih terikat dalam destilat air sehingga bisa didapatkan *yield* minyak yang maksimal serta membantu proses ekstraksi minyak berlangsung secara kontinyu (Kusuma 2016).

Pada ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *microwave hydrodistillation*, volume pelarut (akuades) yang digunakan adalah sebanyak 200 mL. Pemilihan volume pelarut (akuades) yang digunakan tersebut didasarkan atas kebutuhan pelarut untuk dapat merendam seluruh bahan yang akan diekstrak. Selain itu, tujuan dari pemilihan volume pelarut sebanyak 200 mL ini adalah untuk meminimalkan penggunaan pelarut.

Penelitian ini menggunakan bahan daun kayu putih yang diperoleh dari Mojokerto, Jawa Timur. Pada ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* digunakan rasio massa bahan baku terhadap volume pelarut 0.2; 0.3; 0.4 dan 0.5 g/mL dengan kondisi bahan segar dan kering, sedangkan metode *solvent-free microwave extraction* digunakan rasio massa bahan baku terhadap volume distiller 0.06; 0.08; 0.1 dan 0.12 g/mL dengan kondisi bahan segar dan kering. Dalam penelitian ini juga dipelajari adanya pengaruh dari beberapa parameter pada ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Dimana parameter yang berpengaruh terhadap *yield* dan kualitas dari minyak atsiri (minyak kayu putih) yang diperoleh dengan menggunakan metode

microwave hydrodistillation, meliputi daya *microwave*, pengaruh ukuran bahan, pengaruh kondisi bahan, lama waktu ekstraksi dan rasio antara bahan baku yang akan diekstrak dengan pelarut (F/S) serta rasio antara bahan baku yang akan diekstrak dengan volume distiller (F/D) untuk metode *solvent-free microwave extraction*.

Proses ekstraksi menggunakan gelombang mikro (*microwave*) melibatkan molekul polar atau ion yang bergetar di bawah pengaruh medan magnet atau listrik yang bergetar. Dalam medan yang bergetar, partikel-partikel berusaha untuk mengorientasi diri agar jadi sefasa. Gerakan partikel-partikel dibatasi oleh gaya dalam partikel yang menghasilkan gerakan panas. Dalam proses penyulingan dengan *microwave*, bahan yang akan diekstrak ditempatkan di dalam labu yang terbuat dari gelas atau plastik agar dapat ditembus oleh radiasi *microwave*. Pelarut dan/atau bahan kemudian akan menyerap radiasi tersebut. Adanya molekul polar dalam medan elektromagnetik baik yang terdapat dalam pelarut dan/atau bahan selanjutnya akan beresilasi dengan frekuensi yang sesuai. Hal ini disebabkan karena molekul tersebut berusaha untuk mengikuti medan elektromagnetik dan menyejajarkan diri agar sefasa dengan medan elektromagnetik. Akan tetapi dengan adanya molekul yang tidak mengikuti orientasi medan elektromagnetik menyebabkan partikel bergerak secara acak, dimana hal inilah yang kemudian menyebabkan terjadinya gesekan atau tumbukan antar partikel. Adanya gesekan atau tumbukan antar partikel inilah yang nantinya menimbulkan panas. Peristiwa inilah yang nantinya menyebabkan dinding sel menjadi pecah dan minyak atsiri di dalamnya dapat bebas keluar.

Adanya kandungan air di dalam bahan tanaman dan juga adanya panas akibat menyerap energi elektromagnetik menyebabkan sebagian minyak atsiri akan larut dalam air yang terdapat dalam kelenjar tanaman. Campuran minyak dalam air kemudian akan berdifusi keluar dengan proses osmosis melalui selaput membran hingga nantinya sampai di permukaan bahan untuk selanjutnya akan menguap. Difusi minyak atsiri dan air yang melalui membran tanaman inilah yang disebut proses hidrodifusi. Metode ini dapat digunakan untuk senyawa organik semi-volatile dan non-volatile serta hidrokarbon minyak bumi (Mitra, 2003).

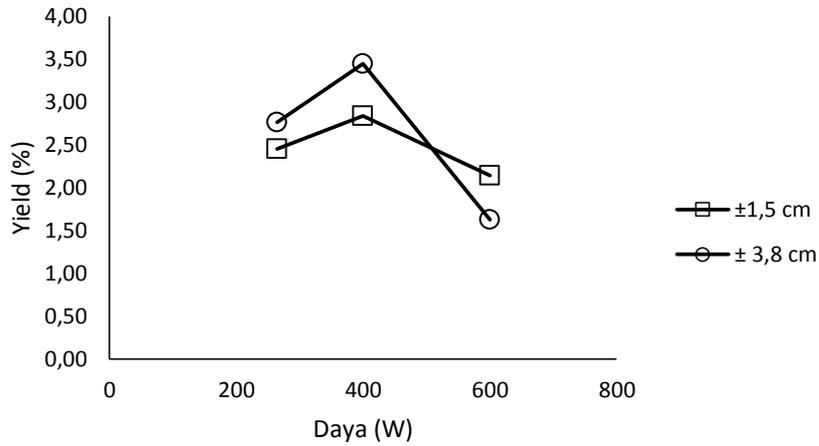
4.2. Parameter yang Berpengaruh pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-Free Microwave Extraction*

4.2.1. Pengaruh Daya *Microwave* terhadap *Yield* Minyak Kayu Putih

Daya merupakan banyaknya energi yang dihantarkan per satuan waktu (Joule/sekon). Daya dalam proses ekstraksi menggunakan *microwave* memiliki pengaruh terhadap *yield* minyak kayu putih yang dihasilkan yaitu akan mengontrol besarnya energi yang akan diterima oleh bahan tanaman untuk diubah menjadi energi panas. Energi panas inilah yang membantu proses keluarnya minyak atsiri dari bahan tanaman atau *sample*. Semakin besar daya, maka efek getaran gelombang mikro menghasilkan frekuensi gelombang yang semakin besar pula. Kecepatan pergerakan (getaran) antar molekul ini kemudian menghasilkan efek panas sehingga berpengaruh pada proses keluarnya minyak dari bahan dan mengakibatkan laju penguapan minyak menjadi lebih cepat.

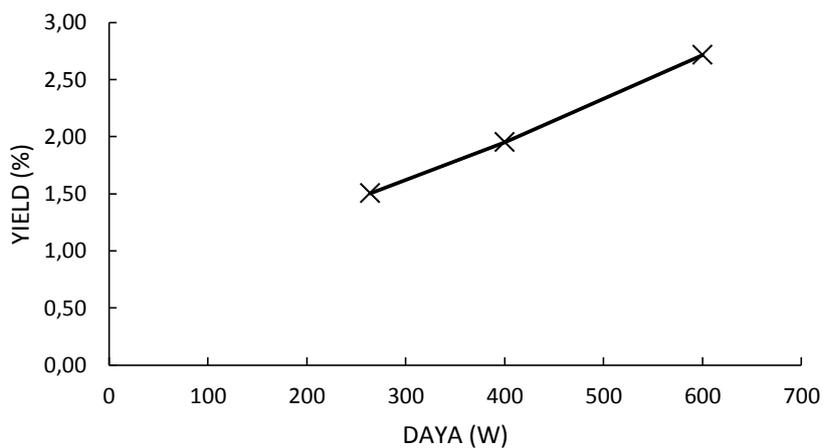
Daya *microwave* yang digunakan dalam proses ekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* sangat terkait dengan temperatur proses, dimana semakin besar daya yang digunakan maka temperatur sistem pada proses ekstraksi akan semakin cepat mencapai titik didih dari pelarut yang digunakan. Dengan semakin cepatnya mencapai titik didih dari pelarut inilah yang menyebabkan meningkatnya perolehan *yield* minyak atsiri (Liang *et al.*, 2008). Selain itu pada penelitian ini, daya *microwave* juga berperan sebagai *driving force* untuk memecah struktur membran sel tanaman sehingga minyak dapat terdifusi keluar dan larut dalam pelarut.

Pada parameter ini dapat dilihat bahwa semakin besar daya *microwave* yang digunakan maka molekul-molekul polar dalam bahan ketika terpapar radiasi *microwave* akan mengalami rotasi yang semakin cepat (gerakan osilasi dan saling bertumbukan) dan menghasilkan energi kalor (panas) sehingga molekul target dapat terekstrak keluar.

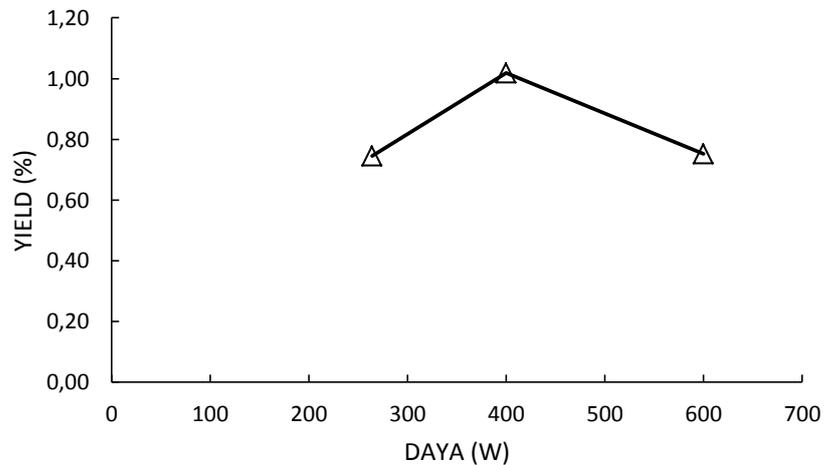


Gambar 4.1. Grafik pengaruh daya *microwave* terhadap *yield* minyak daun kayu putih segar menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dengan rasio F/S 0,4 g/mL

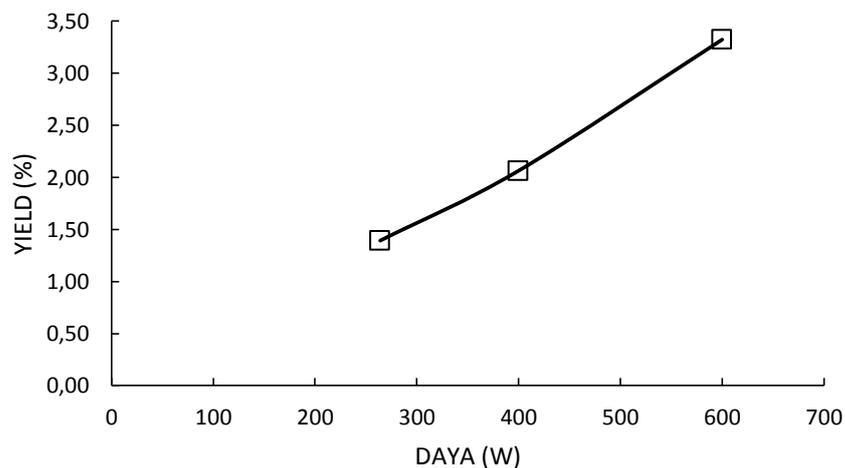
Pada Gambar 4.1 menunjukkan daya 400 W merupakan daya optimum untuk ekstraksi minyak kayu putih. Terjadi penurunan *yield* pada daya 600 W karena jika daya yang digunakan terlalu tinggi menandakan bahwa energi yang ditransfer ke dalam sampel terlalu besar sehingga menyebabkan hasil *yield* yang optimum tidak tercapai karena terjadinya degradasi pada bahan dan komponen minyak atsiri (Chen *et al.*, 2015).



(a)



(b)

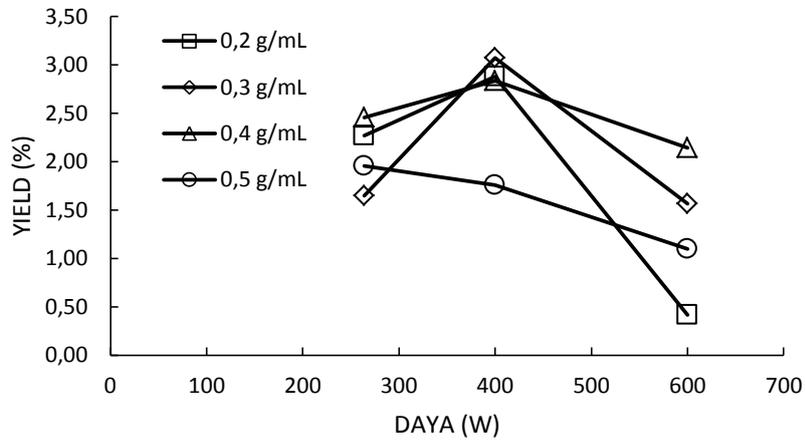


(c)

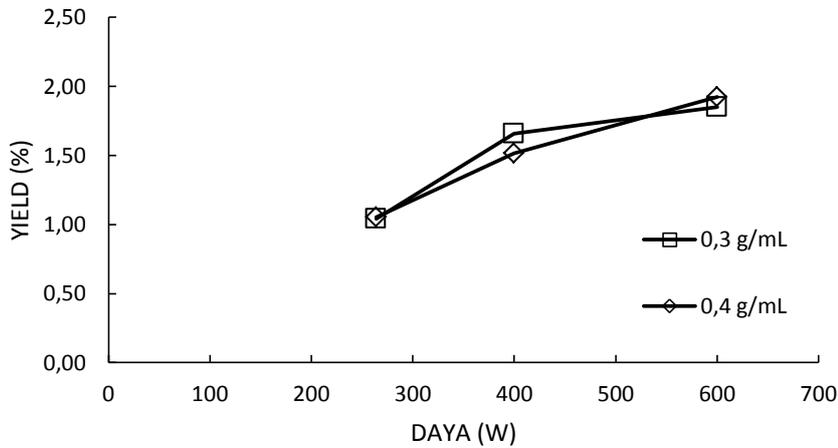
Gambar 4.2. Grafik pengaruh daya *microwave* terhadap *yield* minyak daun kayu putih segar menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* dengan rasio F/D 0,06 g/mL dan ukuran : (a) ± 9 cm ; (b) $\pm 3,8$ cm dan (c) $\pm 1,5$ cm

Gambar 4.2 (a), (b) dan (c) menunjukkan adanya peningkatan *yield* pada daya 600 W. Daya *microwave* yang optimum untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* adalah 400 W. Pada Gambar 4.2 (a) dan (c) terjadi peningkatan *yield* seiring dengan kenaikan daya *microwave* yang diberikan. Hal tersebut dikarenakan semakin besar daya *microwave* yang digunakan maka semakin besar energi yang diterima bahan atau

sampel tanaman untuk dirubah menjadi panas yang akhirnya menyebabkan *yield* minyak dari bahan dasar semakin besar.



(a)

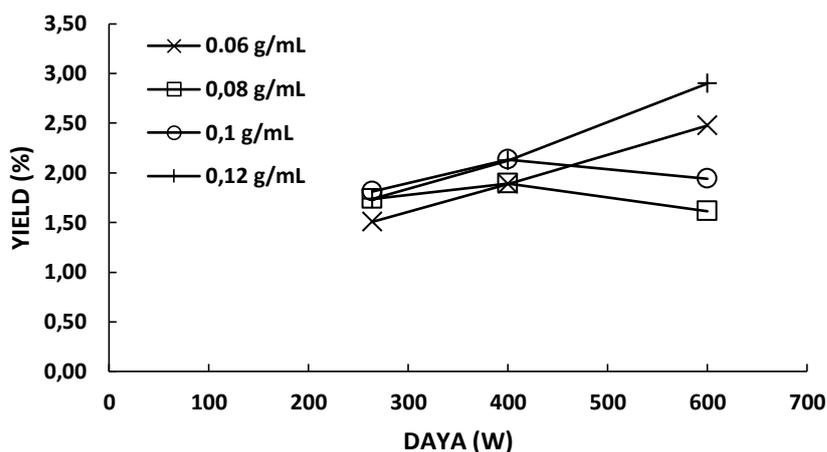


(b)

Gambar 4.3. Grafik pengaruh daya *microwave* terhadap *yield* minyak daun kayu putih kering menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dengan ukuran :
(a) ± 8 cm dan (b) $\pm 1,1$ cm

Berdasarkan Gambar 4.3 (a) dapat dilihat adanya penurunan pada daya 600 W. Hal tersebut dikarenakan daya yang terlalu tinggi dapat menyebabkan *overheating* internal, isomerisasi atau ketidakstabilan termal (Ma *et al.*, 2011).

Namun pada Gambar 4.3 (b) terjadi peningkatan *yield* pada daya 600 W. Kecenderungan naiknya *yield* ini disebabkan besarnya massa bahan yang digunakan sehingga minyak yang dihasilkan meningkat. *Yield* optimum pada Gambar 4.3 (a) dan (b) berada pada daya 400 W.



Gambar 4.4. Grafik pengaruh daya *microwave* terhadap *yield* minyak daun kayu putih kering menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* dengan ukuran ± 8 cm

Dilakukan perendaman selama 30 menit pada variabel kering (basah) dalam ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*. Hal ini bertujuan untuk menambah kelembaban awal bahan sehingga pada saat proses ekstraksi bahan tidak mudah terbakar. Menurut Letellier dan Budzinski (1999), matriks basah (tingkat kelembaban tinggi) dapat meningkatkan pemulihan ekstraksi karena gelombang mikro berinteraksi secara selektif dengan molekul air yang terdapat dalam kelenjar dan sistem vascular, yang menyebabkan pemanasan cepat dan kenaikan suhu, diikuti oleh pecahnya dinding dan pelepasan minyak atsiri. Berdasarkan Gambar 4.4 dapat dilihat bahwa daya optimal untuk menghasilkan *yield* terbaik yaitu 400 W. Pada Gambar 4.4 menunjukkan *yield* cenderung meningkat dari 264 sampai 400 W dan *yield* tertinggi terdapat pada rasio F/S 0,3 g/mL. Pada daya 600 W terjadi penurunan *yield* yang diperoleh. Hal tersebut dikarenakan daya yang diberikan terlalu besar sehingga laju penguapan

semakin cepat. Hal inilah yang mungkin dapat menyebabkan terjadinya degradasi terhadap bahan yang justru bisa menurunkan hasil *yield* serta bisa merusak susunan minyak atsiri yang ingin diambil.

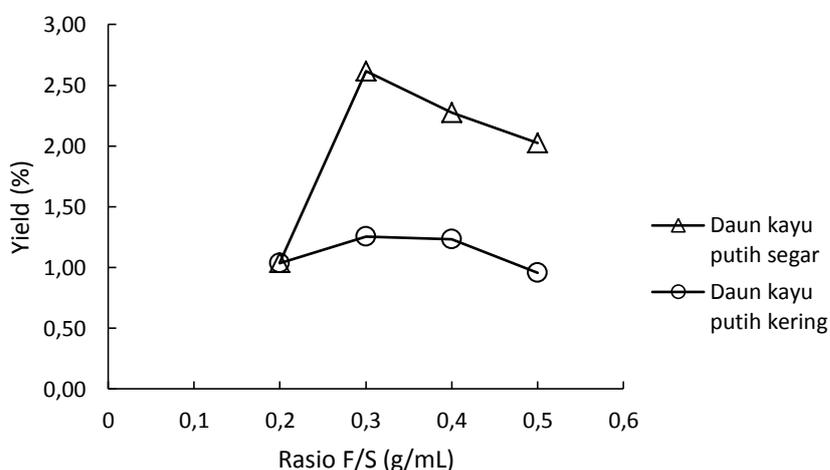
4.2.2. Pengaruh Rasio antara Bahan Baku dengan Pelarut (F/S) terhadap *Yield*

Minyak Kayu Putih

Salah satu faktor penting yang mempengaruhi ekstraksi dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* adalah pemilihan pelarut. Pemilihan pelarut yang sesuai dapat membuat proses ekstraksi berjalan lebih efisien. Dalam pemilihan pelarut ini sendiri juga tergantung pada beberapa hal seperti: kelarutan komponen yang akan diekstrak, kemampuan penetrasi dan interaksinya terhadap matriks dari sampel atau bahan, serta konstanta dielektrik (*dielectric constant*) (Chen *et al.*, 2008). Berbeda dengan ekstraksi menggunakan metode konvensional, pada ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* pemilihan pelarut merupakan hal yang penting untuk mendapat *yield* yang optimal. Hal ini disebabkan karena pada ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation*, pemilihan pelarut juga perlu mempertimbangkan kapasitas dari pelarut untuk menyerap energi *microwave* dan kemampuan pemanasannya (Routray dan Orsat, 2011; Eskillsson dan Bjourklund, 2000; Mandal *et al.*, 2007; Chan *et al.*, 2011).

Berdasarkan Gambar 4.5 dapat dilihat bahwa semakin besar rasio F/S yang digunakan, maka berat minyak kayu putih yang diperoleh semakin meningkat. Namun banyaknya massa bahan baku dan besarnya minyak kayu putih yang didapat, tidak selalu berkorelasi positif dengan peningkatan *yield* minyak kayu putih yang diperoleh. Hal ini disebabkan karena *yield* minyak kayu putih dipengaruhi oleh faktor rasio minyak kayu putih yang diperoleh dan massa bahan baku awal. Gambar 4.5 menunjukkan adanya penurunan *yield* minyak kayu putih yang diperoleh pada rasio F/S 0,5 g/mL. Adanya penurunan *yield* minyak kayu putih yang diekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation* pada rasio

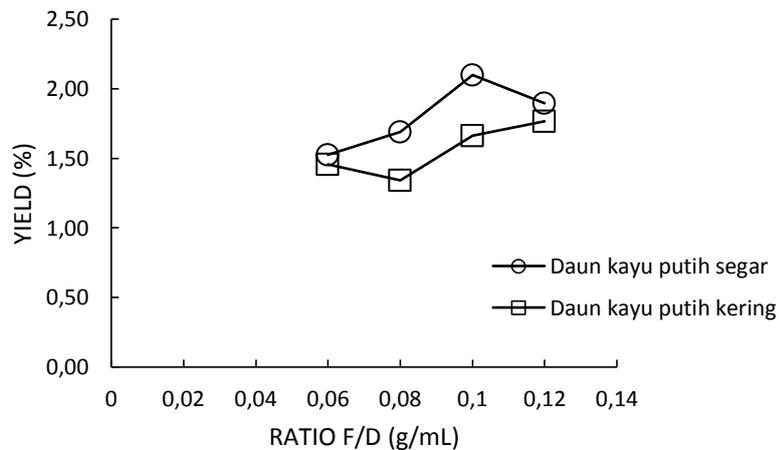
tersebut disebabkan karena massa bahan baku (kayu putih) yang digunakan sudah terlampaui banyak (padat). Dimana hal ini mengakibatkan uap sulit berpenetrasi dalam bahan untuk membawa molekul minyak atsiri terdifusi keluar dari bahan baku (kayu putih). Tingkat kepadatan bahan berhubungan erat dengan besar ruangan antar bahan. Kepadatan bahan yang terlalu tinggi dan tidak merata dapat menyebabkan terbentuknya jalur uap “*rat holes*” yang dapat menurunkan *yield* dan mutu minyak atsiri yang diperoleh (Guenther, 1987). Selain itu dengan semakin besarnya kepadatan bahan juga mengakibatkan laju penyulingan atau penguapan minyak atsiri akan semakin lambat.



Gambar 4.5. Grafik pengaruh rasio antara bahan baku (kayu putih) dengan pelarut (F/S) terhadap *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation*

4.2.3. Pengaruh Rasio antara Bahan Baku dengan Volume *distiller* (F/D) terhadap *Yield* Minyak Kayu Putih

Pada penelitian ini massa bahan yang digunakan untuk kayu putih kering adalah 60, 80, 100, dan 120 gram. Massa bahan ini akan mempengaruhi rasio massa bahan per volume *distiller*. Adapun pengaruh massa bahan per volume *distiller* pada *yield* dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Grafik pengaruh rasio antara bahan baku (kayu putih) dengan volume distiller (F/D) terhadap *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *solvent-free microwave extraction*

Berdasarkan Gambar 4.6 terlihat bahwa semakin besar rasio F/D maka semakin kecil *yield* yang diperoleh. Adanya penurunan *yield* minyak kayu putih yang diekstraksi dengan metode *solvent-free microwave extraction* pada rasio tersebut disebabkan karena massa bahan baku (kayu putih) yang digunakan sudah terlampaui banyak (padat). Massa bahan hampir penuh mengakibatkan proses destilasi kurang sempurna. Laju/kecepatan penguapan minyak akan semakin lambat dan *yield* yang dihasilkan semakin sedikit, karena ruang gerak bagi molekul bahan untuk saling bertumbukan (sebagai efek dari gelombang mikro yang diserap) semakin kecil (rapat) sehingga efek panas yang timbul tidak terlalu tinggi dan menguapnya sejumlah minyak atsiri dari bahan semakin sedikit karena terhalang oleh timbunan massa bahan yang terlalu besar dan padat memenuhi alat *distiller*. Dengan kata lain akan sulit mencapai suhu pemanasan yang tinggi dan merata. Akibatnya minyak akan sulit menguap keluar dari bahan. Selain itu, uap minyak yang dihasilkan akan terhambat ruang geraknya untuk bisa menguap menuju kondensor karena penuh sesaknya ruang *distiller* oleh bahan.

4.2.4. Pengaruh Kadar Air terhadap Yield Minyak Kayu Putih

Kadar air adalah persentase kandungan air suatu bahan yang dapat dinyatakan berdasarkan berat basah (*wet basis*) atau berat kering (*dry basis*).

Kadar air mempunyai pengaruh dan peranan yang besar terhadap mutu suatu produk. Pengukuran kadar air dilakukan dengan metode termogravimetri (metode oven). Sampel yang akan dihitung kadar airnya ditimbang terlebih dahulu lalu dikeringkan pada oven suhu 100°C selama 2 jam. Setelah itu didinginkan di udara terbuka dan kemudian ditimbang hingga diperoleh massa yang konstan. Perhitungan kadar air diperoleh dengan membandingkan massa sampel sebelum dikeringkan dan massa yang hilang setelah dikeringkan dikali 100% (Jolly and Hadlow, 2012).

Faktor kadar air digunakan untuk dapat membandingkan *yield* minyak ketika memiliki rasio dan kondisi bahan yang berbeda. Pada penelitian ini digunakan perhitungan kadar air karena memiliki kondisi bahan yang berbeda yaitu segar dan kering. Kandungan air yang terdapat dalam kondisi segar dan kering tentu berbeda sehingga untuk perhitungan *yield* diperlukan dimasukkan faktor kadar air ($1-x$) agar dapat dibandingkan antara bahan segar dan kering. Pengaruh kadar air terhadap *yield* minyak dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$Yield = \frac{\text{massa minyak}}{\text{massa bahan} (1 - x)} \times 100\%$$

Dimana : x = kadar air (%)

(Chen et al., 2015)

Berikut ini tabel kadar air dari bahan yang digunakan beserta massanya (tanpa dan dengan pengaruh kadar air):

Tabel 4.1. Data Kadar Air Bahan dan Pengaruhnya terhadap Massa Bahan

Bahan	Kondisi Bahan	Kadar air (%)	Massa (m) (gram)	Massa dengan pengaruh kadar air [m(1-x)] (gram)
Daun	Segar	63,6076	60,0236	21,8440
Kayu	Kering	8,1307	60,0699	55,1858
Putih	Kering (setelah direndam)	50,3101	60,0380	29,8328

Berdasarkan Tabel 4.1, untuk daun kayu putih segar dengan massa 60,0236 gram memiliki kadar air 63,6076%. Sedangkan daun kayu putih kering dengan massa 60,0699 gram memiliki kadar air 8,1307% dan untuk daun kayu

putih kering yang telah direndam air dengan massa 60,0380 gram memiliki kadar air 50,3101%.

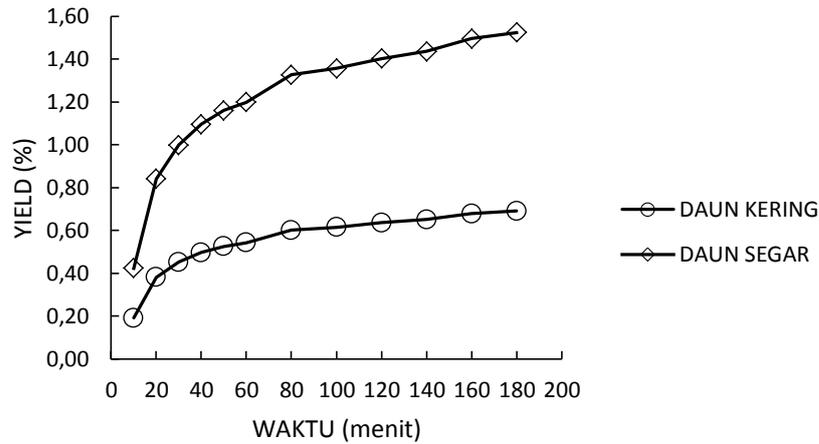
Dimana pada penelitian ini, perhitungan kadar air menggunakan dasar *wet basis*, yaitu:

$$X = \frac{\text{massa air}}{\text{massa bahan basah}} \times 100\% = \frac{\text{massa bahan basah} - \text{massa bahan kering}}{\text{massa bahan basah}} \times 100\%$$

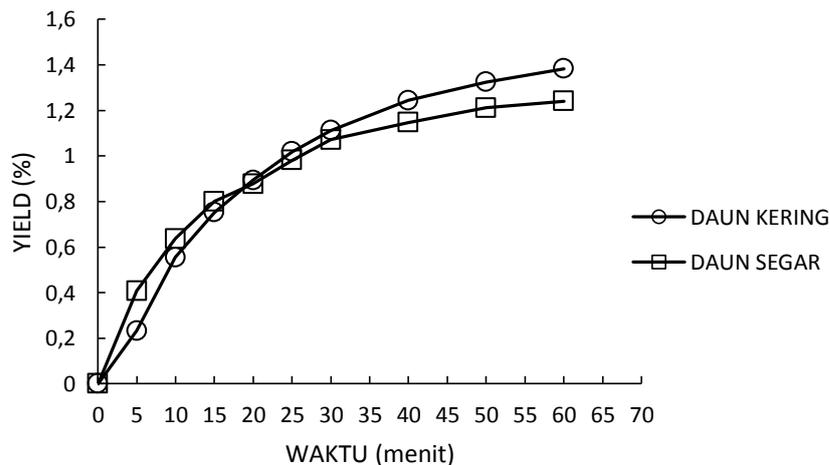
(Wilhelm, 2004)

Pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dari bahan segar menghasilkan *yield* yang lebih besar dibandingkan dengan kondisi bahan kering. *Yield* yang lebih besar ini disebabkan oleh pengaruh proses pengeringan pada bahan tersebut. Proses pengeringan ini dapat menyebabkan beberapa komponen minyak atsiri menguap sehingga akan mengurangi *yield* dari minyak atsiri tersebut. Menurut Pirbalouti *et al.* (2014) terdapat berbagai macam metode pengeringan diantaranya dengan sinar matahari, dimasukkan oven dengan suhu tertentu, menggunakan *microwave* dengan daya tertentu, dibiarkan di tempat teduh, hingga pengeringan dengan cara *freeze-drying*.

Berdasarkan Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa ekstraksi minyak kayu putih menggunakan *solvent-free microwave extraction* menghasilkan *yield* lebih besar pada kondisi bahan kering. Hal ini dikarenakan adanya perendaman selama 30 menit yang dilakukan sebelum proses ekstraksi sehingga mempengaruhi kadar air bahan yang kering. Kondisi bahan yang kering ketika dilakukan perendaman selama 30 menit memberikan pengaruh pada meningkatnya kadar air bahan kering sehingga hampir sama dengan kadar air bahan segar.



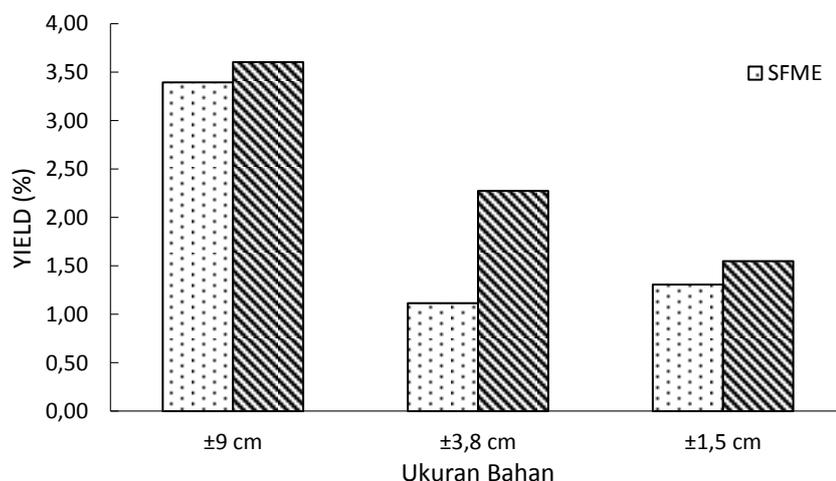
Gambar 4.7. Grafik pengaruh kadar air daun kayu putih terhadap *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation* pada rasio F/S 0,3 g/mL



Gambar 4.8. Grafik pengaruh kadar air daun kayu putih terhadap *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *solvent-free microwave extraction* pada rasio F/D 0,06 g/mL

4.2.5. Pengaruh Ukuran Bahan terhadap *Yield* Minyak Kayu Putih

Pada penelitian ini ukuran bahan (kayu putih) yang digunakan adalah $\pm 1,5$ cm, $\pm 3,8$ cm dan ± 9 cm. Adapun pengaruh ukuran bahan terhadap *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.9. Pengaruh ukuran bahan terhadap yield minyak kayu putih segar yang diekstraksi pada daya 264 W, rasio F/S sebesar 0,4 g/mL, rasio F/D sebesar 0,08 g/mL dan waktu ekstraksi selama 1 jam

Berdasarkan Gambar 4.9 secara umum dapat dilihat bahwa yield minyak kayu putih yang diperoleh dengan metode *solvent-free microwave extraction* dan *microwave hydrodistillation* untuk ukuran ± 9 cm lebih tinggi apabila dibandingkan dengan yang berukuran $\pm 1,5$ cm dan $\pm 3,8$ cm. Hal ini disebabkan karena semakin kecil ukuran dari bahan yang diekstrak dapat menyebabkan minyak keluar terlebih dahulu tanpa melalui proses ekstraksi.

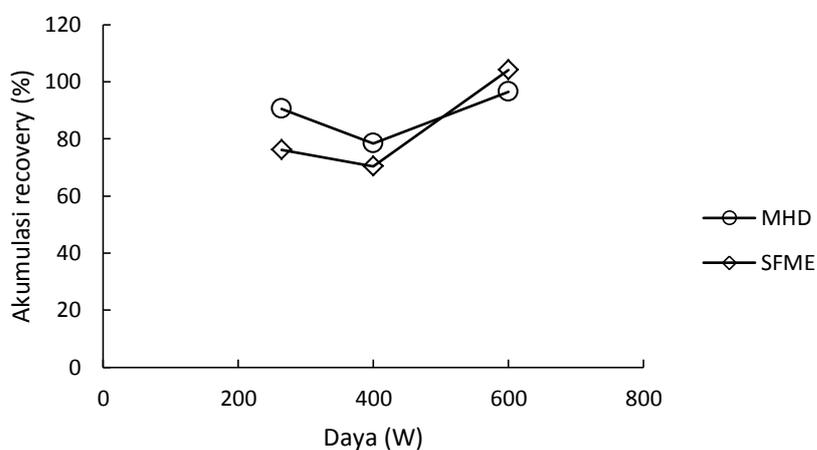
4.2.6. Pengaruh Jenis Spesies Tumbuhan

Pada penelitian ini digunakan beberapa jenis spesies tumbuhan atau disebut juga dengan “klon” antara lain klon 68, 69 dan 71. Klon adalah hasil pengembangbiakan suatu kelompok tanaman dalam jenis spesies tertentu yang diperoleh dengan cara perbanyakan vegetative suatu tanaman sehingga ciri-ciri dari tanaman tersebut merupakan ciri-ciri dari tanaman induknya. Dilakukan ekstraksi minyak kayu putih pada salah satu klon yaitu klon 71 dari Mojokerto dan Ponorogo menggunakan metode *hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Pada Tabel 4.4 menunjukkan bahwa komponen tertinggi daun kayu putih Klon 71 dari Ponorogo adalah 1,8-Sineol 63,16% dan α -Terpineol 27,24%. Tabel 4.2 menunjukkan Klon 71 dari Mojokerto adalah 1,8-Sineol 74,9%. Dari

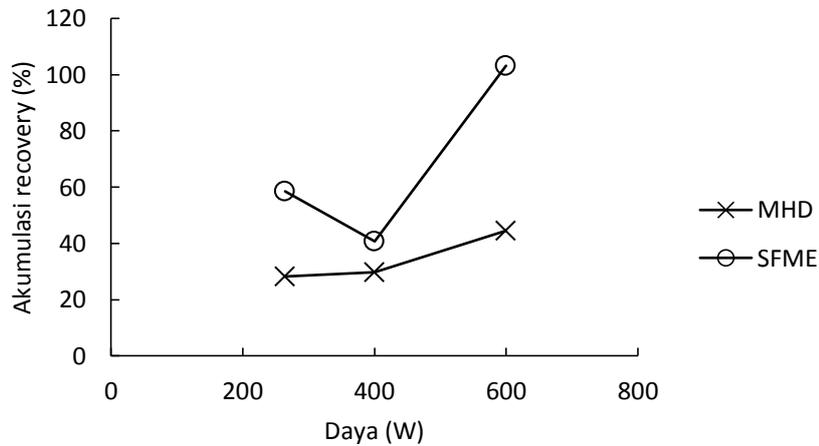
perbandingan antara Klon 71 dari Ponorogo dan Mojokerto dapat disimpulkan bahwa kadar 1,8-Sineol tertinggi berasal dari Mojokerto yaitu 74,9%. Hal ini disebabkan adanya pengaruh iklim dan kandungan unsur hara dalam tanah.

4.3. Perbandingan *Recovery* pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-Free Microwave Extraction*

Dalam penelitian ini dilakukan perhitungan *recovery* untuk mengetahui seberapa besar pengaruh penggunaan metode yang berbeda pada metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dalam mengekstrak sejumlah besar kandungan minyak atsiri yang terdapat dalam daun kayu putih segar dan kering. Nilai akumulasi *recovery* dapat diperoleh dengan cara membandingkan *yield* minyak atsiri (minyak kayu putih) yang didapatkan dari masing-masing metode yang digunakan dengan *yield* minyak atsiri (minyak kayu putih) yang didapatkan dari metode Soxhlet. *Yield* minyak kayu putih kondisi segar dan kering yang diperoleh dengan menggunakan metode Soxhlet memiliki nilai sebesar 1,7142% dan 2,6830%.



(a)



(b)

Gambar 4.10. Akumulasi *recovery* dari minyak kayu putih dari (a) daun kayu putih segar dan (b) daun kayu putih kering yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* (rasio F/S 0,4 g/mL, rasio F/D 0,08 g/mL dan waktu ekstraksi 1 jam)

Ekstraksi minyak kayu putih dari daun kayu putih segar dan kering dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* menghasilkan akumulasi *recovery* yang berbeda (Gambar 4.10 (a) dan (b)). Nilai akumulasi *recovery* untuk ekstraksi minyak kayu putih segar dengan metode *microwave hydrodistillation* adalah 96,4548%, sedangkan untuk metode *solvent-free microwave extraction* adalah 104,1463%. Berdasarkan hal tersebut dapat dikatakan bahwa metode *solvent-free microwave extraction* cukup efektif untuk ekstraksi minyak kayu putih segar karena menghasilkan akumulasi *recovery* yang lebih tinggi dibandingkan ekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation*. Pada Gambar 4.10 (b) menunjukkan adanya perbedaan nilai akumulasi *recovery* yang cukup significant untuk ekstraksi minyak kayu putih dari daun kayu putih kering dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Nilai akumulasi *recovery* untuk ekstraksi minyak kayu putih kering dengan metode *microwave hydrodistillation* sebesar 44,5117% dan dengan metode *solvent-free microwave extraction* sebesar

103,1864%. Hal tersebut dikarenakan adanya pengaruh metode dan kondisi bahan yang digunakan.

4.4. Pemodelan Kinetika pada Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan Metode *Microwave Hydrodistillation* dan *Solvent-Free Microwave Extraction*

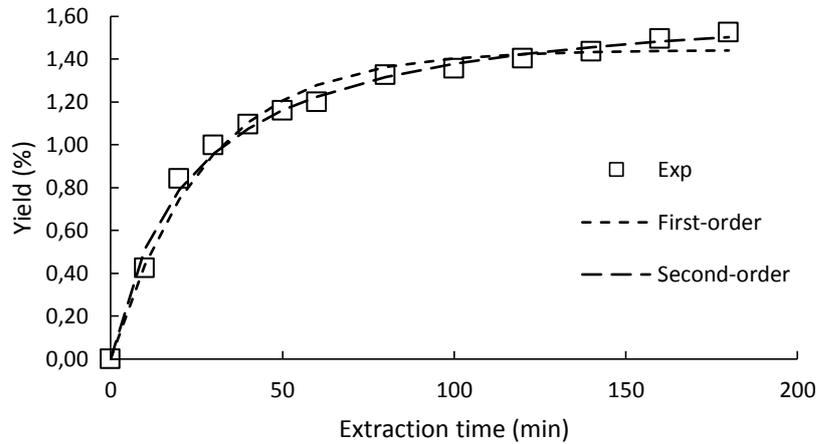
Pada ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*, dapat dilihat bahwa *yield* minyak kayu putih yang diperoleh akan meningkat secara cepat di awal dan kemudian akan semakin menurun seiring dengan semakin lamanya waktu ekstraksi. Perubahan *yield* minyak kayu putih yang diperoleh dapat ditunjukkan dengan cara membuat plot antara *yield* dengan waktu ekstraksi. Hal ini selanjutnya digunakan untuk mengetahui serta mempelajari model kinetika pada ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.

Untuk mempelajari model kinetika orde satu pada ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dapat dilakukan dengan cara membuat *plot* antara $\log(C_s - C_t)$ dengan t . Selanjutnya dilakukan linierisasi terhadap *plot* tersebut untuk mendapatkan slope dan intercept yang digunakan untuk menentukan nilai k_1 , C_s dan koefisien determinasi (R^2). Selain itu, untuk menentukan nilai k_1 dan C_s juga dapat dilakukan dengan cara *minimization of the sum of square of errors* antara data eksperimental dengan data model (data yang diperoleh dari model matematika kinetika orde satu) menggunakan *Solver* (Kusuma, 2016).

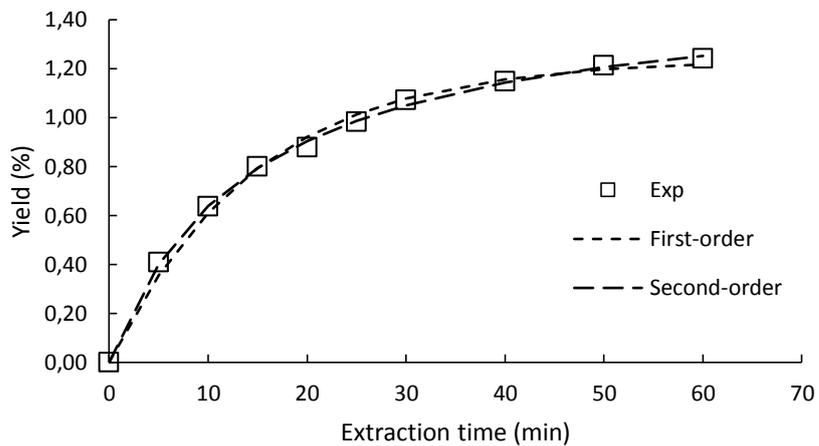
Pada tabel 4.2 dapat dilihat bahwa nilai koefisien determinasi (R^2) model kinetika orde satu untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* yang lebih rendah dibandingkan dengan orde dua. Sehingga dapat dikatakan bahwa model kinetika orde satu kurang dapat merepresentasikan secara baik hasil eksperimen dari ekstraksi minyak kayu putih yang menggunakan *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.

Tabel 4.2. Linierisasi model kinetika orde satu dan dua dari ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan kering yang diperoleh dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* (daya *microwave* 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL, rasio F/D 0,06 g/mL)

Metode ekstraksi	Kondisi bahan	Model kinetika			
		Orde satu		Orde dua	
<i>Microwave hydrodistillation</i>	Daun kayu putih segar	<i>Slope*</i>	0,0061	<i>Slope*</i>	0,0062
		k_1 (min^{-1})	0,0362	k_2 (min^{-1})	0,0256
		<i>Intercept*</i>	0,6318	<i>Intercept*</i>	0,6244
		C_s (g/mL)	1,4421	C_s (g/mL)	1,6948
		R^{2*}	0,6353	R^{2*}	0,6927
	Daun kayu putih kering	<i>Slope*</i>	0,0049	<i>Slope*</i>	0,005
		k_1 (min^{-1})	0,0362	k_2 (min^{-1})	0,0316
		<i>Intercept*</i>	0,5118	<i>Intercept*</i>	0,5058
		C_s (g/mL)	1,1682	C_s (g/mL)	1,3729
		R^{2*}	0,6353	R^{2*}	0,6927
<i>Solvent-free microwave extraction</i>	Daun kayu putih segar	<i>Slope*</i>	0,0179	<i>Slope*</i>	0,0179
		k_1 (min^{-1})	0,0680	k_2 (min^{-1})	0,0451
		<i>Intercept*</i>	0,3767	<i>Intercept*</i>	0,3812
		C_s (g/mL)	1,2376	C_s (g/mL)	1,5500
		R^{2*}	0,7669	R^{2*}	0,7904
	Daun kayu putih kering	<i>Slope*</i>	0,0218	<i>Slope*</i>	0,0128
		k_1 (min^{-1})	0,0459	k_2 (min^{-1})	0,0187
		<i>Intercept*</i>	0,2996	<i>Intercept*</i>	0,2999
		C_s (g/mL)	1,4810	C_s (g/mL)	2,0371
		R^{2*}	0,8703	R^{2*}	0,8853



(a)



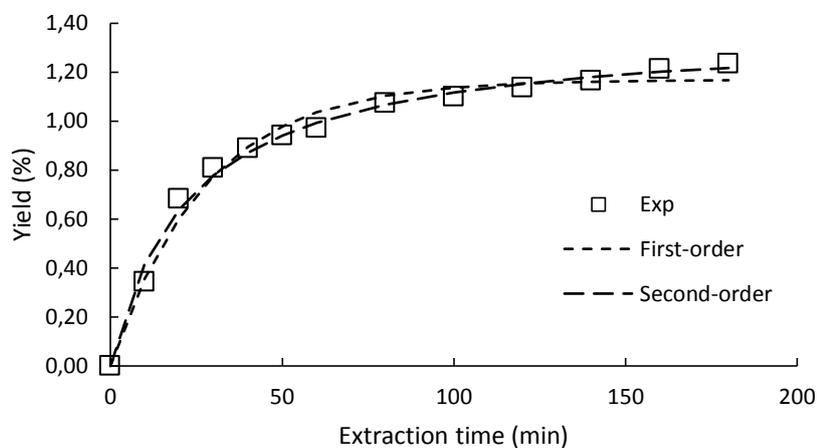
(b)

Gambar 4.11. Perbandingan antara model kinetika orde satu dan orde dua dengan hasil eksperimen pada ekstraksi minyak daun kayu putih segar yang diperoleh dengan metode (a) *microwave hydrodistillation* dan (b) *solvent-free microwave extraction* (daya *microwave* 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL dan rasio F/D 0,06 g/mL)

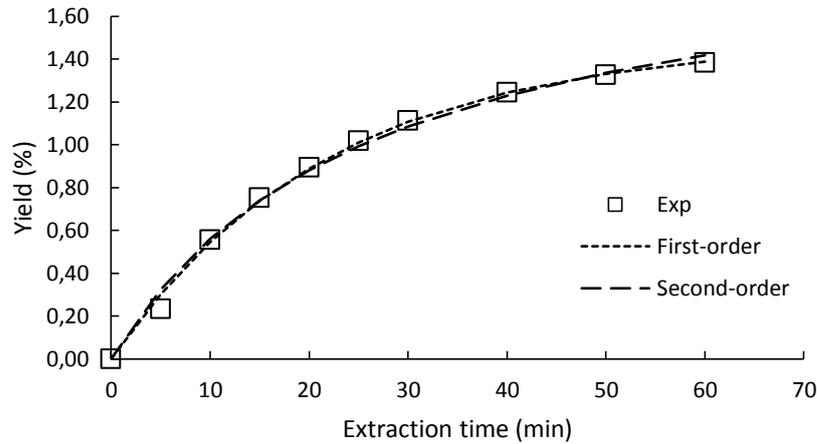
Pada Gambar 4.11 (a) dapat dilihat bahwa model kinetika orde dua untuk ekstraksi minyak daun kayu putih kering menggunakan metode *microwave hydrodistillation* memiliki nilai koefisien determinasi ($R^2 = 0,6927$) yang tinggi. Sehingga dapat dikatakan bahwa model kinetika orde dua dapat merepresentasikan secara baik hasil eksperimen dari minyak daun kayu putih

kering yang menggunakan metode *microwave hydrodistillation*. Gambar 4.11 (b) juga menunjukkan bahwa model kinetika orde dua untuk ekstraksi minyak daun kayu putih kering menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* memiliki nilai koefisien determinasi ($R^2 = 0,8853$) yang tinggi.

Pada Gambar 4.12 (a) dan (b) secara garis besar dapat dilihat bahwa model kinetika orde dua dapat merepresentasikan secara baik hasil eksperimen dari ekstraksi minyak daun kayu putih kering yang menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.



(a)



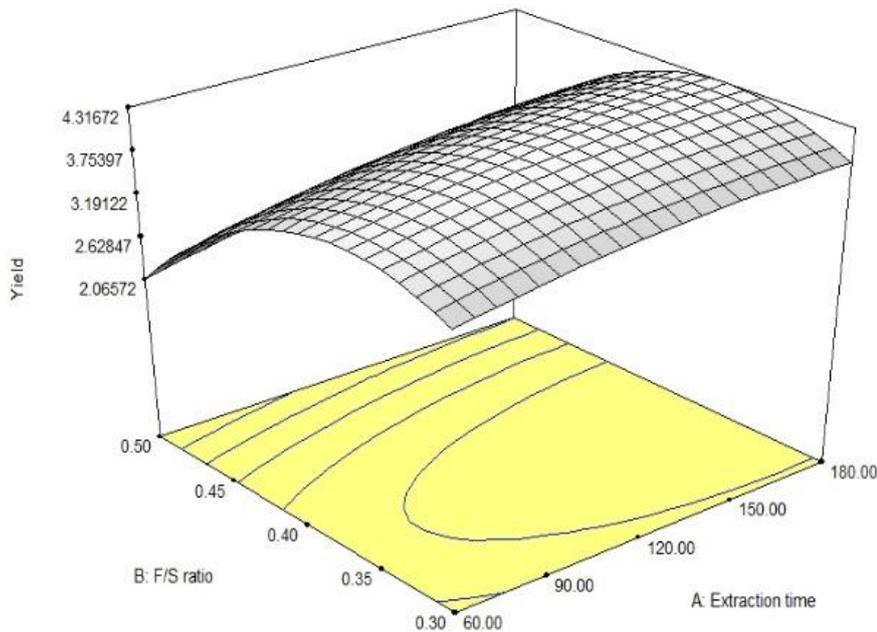
(b)

Gambar 4.12. Perbandingan antara model kinetika orde satu dan orde dua dengan hasil eksperimen pada ekstraksi minyak daun kayu putih kering yang diperoleh dengan metode (a) *microwave hydrodistillation* dan (b) *solvent-free microwave extraction* (daya microwave 400 W, rasio F/S 0,3 g/mL dan rasio F/D 0,06 g/mL)

4.5. Optimasi Ekstraksi Minyak Kayu Putih dengan *Response Surface Methodology* (RSM)

Response surface methodology (RSM) adalah kumpulan dari teknik statistika dan matematika yang telah berhasil digunakan untuk menentukan pengaruh dari beberapa variabel dan optimasi proses. Kelebihan RSM adalah untuk mengurangi jumlah percobaan eksperimen yang dibutuhkan lalu untuk mengevaluasi banyak variabel dan hubungan antar variabel (Mahfud dan Kusuma, 2015). Namun belum ada laporan yang tersedia di literatur mengenai RSM untuk ekstraksi minyak kayu putih. Pada penelitian ini dilakukan desain eksperimen terhadap minyak kayu putih yang diekstraksi dari bahan dengan kondisi segar menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*. Parameter untuk metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* (rasio F/S, rasio F/D dan waktu ekstraksi) dianalisa dan dioptimasi terlebih dahulu menggunakan desain eksperimen 3x3 Box-Behnken (BBD). Grafik *response surface* diplot dengan menggambar *yield* (z-axis)

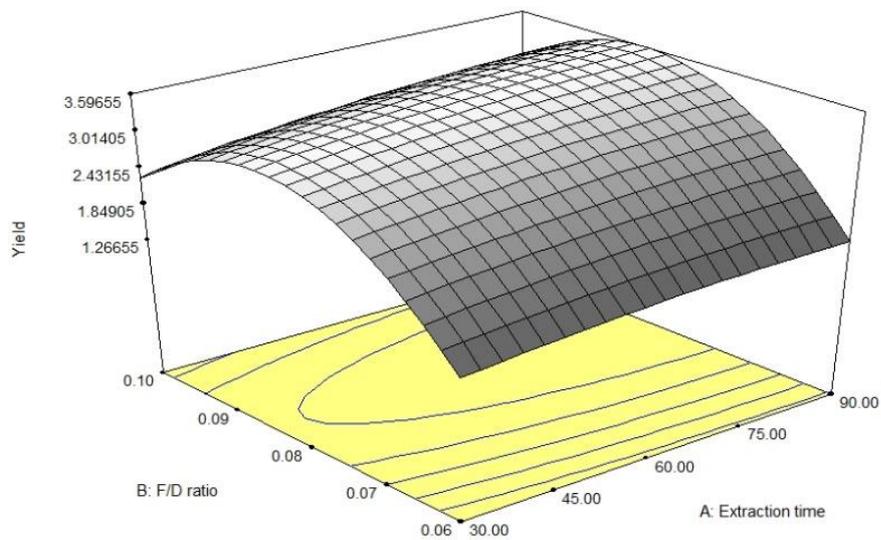
terhadap perubahan kedua parameter x dan y dalam rentang eksperimen dan mempertahankan variabel sisanya tetap konstan (Chen *et al.*, 2015).



Gambar 4.13. *Response surface* (3-D) untuk minyak daun kayu putih segar yang menunjukkan efek dari (A) waktu ekstraksi dan (B) rasio F/S

Pada gambar 4.13 dapat dilihat setelah diplot gambar 3 dimensi efek dari waktu ekstraksi dan rasio F/S terhadap *yield*. *Yield* optimum berada pada rasio sekitar 0,3 g/mL dan waktu ekstraksi selama 180 menit.

Berdasarkan gambar 4.14 dapat dilihat setelah diplot gambar 3 dimensi efek dari waktu ekstraksi dan rasio F/D terhadap *yield* yang diperoleh dari ekstraksi menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*. *Yield* optimum berada pada rasio sekitar 0,08 g/mL dan waktu ekstraksi selama 90 menit.



Gambar 4.14. *Response surface* (3-D) untuk minyak daun kayu putih segar yang menunjukkan efek dari (A) waktu ekstraksi dan (B) rasio F/D

4.6. Hasil Analisa Properti Fisik Minyak Kayu Putih

Dalam penentuan kualitas minyak atsiri kayu putih yang diperoleh dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* perlu dilakukan pengujian terhadap sifat fisik dan kimia dari minyak atsiri yang telah diperoleh tersebut. Pengujian terhadap sifat fisik dan kimia dari minyak kayu putih yang diperoleh dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* dapat dilakukan dengan cara menentukan berat jenis dan kelarutannya. Sedangkan pengujian terhadap sifat kimia dari minyak kayu putih dapat dilakukan dengan cara mengidentifikasi komposisi senyawa yang terdapat pada minyak atsiri menggunakan GC-MS yang akan dibahas lebih lanjut di Sub-bab 4.7. Selain dapat digunakan untuk memperoleh gambaran tentang kemurnian dan kualitas dari minyak atsiri, dengan cara membandingkan hasil analisa sifat fisik dan kimia dengan data standar mutu ini juga dapat digunakan untuk mengetahui ada atau tidaknya pemalsuan terhadap minyak atsiri (Guenther, 1990).

Berdasarkan hasil analisa sifat fisik dari minyak kayu putih yang diperoleh dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* yang dapat dilihat pada tabel 4.3, maka secara umum dapat

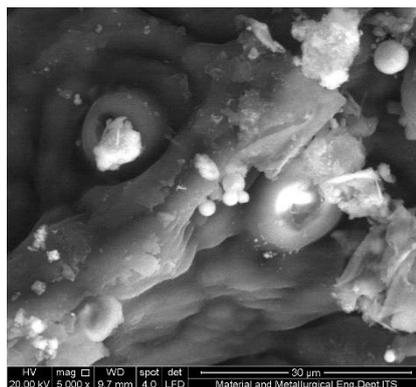
dikatakan bahwa berat jenis dan kelarutan dari minyak kayu putih yang diperoleh telah sesuai dengan SNI 06-3954-2006. Minyak kayu putih larut dalam etanol 70%.

Tabel 4.3 Hasil Analisa Properti Fisik Minyak Atsiri Kayu Putih

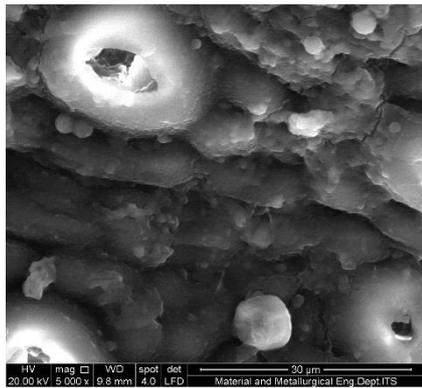
Properti Fisik	SNI 06-3954-2006	Hasil Ekstraksi	
		MHD	SFME
Kelarutan dalam alcohol	1 : 1 sampai 1 : 10 (alkohol 70%)	1 : 10	1 : 10
Berat Jenis pada suhu 20°C	0,900 – 0,930	0,9088	0,9271

4.7. Hasil Analisa SEM Kayu Putih

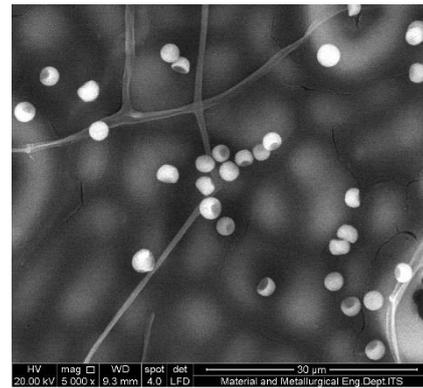
Scanning Electron Microscopy (SEM) adalah suatu mikroskop elektron yang digunakan untuk menganalisa struktur permukaan bahan. Dalam penelitian ini bahan yang dianalisa ialah daun kayu putih kering sebelum diekstrak dan daun kayu putih kering setelah diekstrak dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.15. Hasil SEM daun kayu putih dengan perbesaran 5.000 kali ukuran $\pm 1,1$ cm dengan penjelasan: (a) Sebelum ekstraksi, (b) Setelah ekstraksi menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dengan daya *microwave* 400 W, (c) Setelah ekstraksi menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* dengan daya *microwave* 400 W

Berdasarkan Gambar 4.15 (a) terlihat bahwa morfologi permukaan daun kayu putih sebelum diekstrak terlihat masih teratur dengan bentuk jaringan yang masih utuh (bentuk sempurna). Namun setelah proses ekstraksi, permukaan daun kayu putih mengalami perubahan yang berbeda-beda sesuai perlakuan yang diberikan selama proses ekstraksi. Gambar 4.15 (b) menunjukkan morfologi bahan setelah dilakukan proses ekstraksi dengan metode *microwave hydrodistillation*. Bentuk kelenjar minyak pada sampel daun kayu putih tidak sampai rusak. Hal ini dikarenakan rasio bahan yang digunakan ketika proses ekstraksi yaitu 0,4 g/mL.

Sedangkan pada Gambar 4.15 (c) terlihat bahwa morfologi kelenjar minyak di permukaan daun kayu putih hanya sedikit cekung dan tidak sampai rusak setelah diekstrak dengan metode *solvent-free microwave extraction*. Hal ini disebabkan rasio bahan yang digunakan ketika proses ekstraksi sebesar 0,08 g/mL.

4.8. Hasil Analisa GC-MS Minyak Kayu Putih

Analisa GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*) dilakukan untuk mengetahui komponen-komponen yang terkandung dalam suatu minyak atsiri. Dari hasil analisa GC-MS untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *solvent-free microwave extraction* terdapat 12 komponen minyak atsiri yang berasal dari daun kayu putih segar, sedangkan dari daun kayu putih kering terdapat 5 komponen. Berkurangnya jumlah komponen pada bahan kering ini dipengaruhi dengan proses pengeringan bahan yang diletakkan di tempat teduh. Komponen tertinggi untuk minyak kayu putih segar adalah 1,8-Sineol 74,9% dan α -Terpineol 14,59%, sedangkan pada minyak kayu putih kering yaitu 1,8-Sineol 82,59% dan α -Terpineol 6,35%. Sedangkan untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *Microwave Hydrodistillation* terdapat 17 komponen yang berasal dari daun kayu putih segar dan 19 komponen dari daun kayu putih kering. Menurut Pujiarti *et al.* (2011), komponen utama minyak atsiri daun kayu putih yang diekstrak menggunakan metode *water-steam distillation* mengandung senyawa 1,8-Sineol 60,19%, D-Limonene 5,93%, α -Terpineol 10,63% dan β -Caryophyllene 3,78%.

Komponen-komponen yang terkandung dalam minyak kayu putih dapat digolongkan menjadi beberapa senyawa yaitu *monoterpenes*, *oxygenated monoterpenes*, *sesquiterpenes*, *oxygenated sesquiterpenes* dan *other compounds*. Oxygenated compound lebih berpengaruh pada aroma minyak atsiri dibandingkan dengan senyawa monoterpene. Pada penelitian ini, berdasarkan uji GC-MS diketahui jumlah *oxygenated compound* pada minyak kayu putih segar sebanyak 90,26% dan pada minyak kayu putih kering sebesar 88,94% dengan menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*. Sedangkan untuk ekstraksi minyak atsiri menggunakan metode *microwave hydrodistillation*, diketahui jumlah *oxygenated compound* pada daun kayu putih segar sebanyak 84,11% dan pada daun kayu putih kering sebesar 64,92%. Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa dengan metode *solvent-free microwave extraction* minyak kayu putih dari bahan segar memiliki keunggulan yaitu dapat memperoleh jumlah *oxygenated compound* yang lebih tinggi daripada bahan kering.

Berdasarkan Tabel 4.4, 4.5 dan 4.6 dapat diketahui perbedaan kadar 1,8-Sineol yang diekstrak dari daun kayu putih menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*, *microwave hydrodistillation* dan *hydrodistillation*. Daun kayu putih yang diekstrak menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* memiliki komponen 1,8-Sineol sebesar 74,9% dan 74,48% saat diekstrak menggunakan metode *microwave hydrodistillation*. Sedangkan daun kayu putih yang diekstrak menggunakan metode *hydrodistillation* di pabrik penyulingan kayu putih Mojokerto memiliki komponen 1,8-Sineol sebesar 27,46%.

Tabel 4.4. Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih menggunakan metode *Solvent-free microwave extraction*

No	Komponen	Segar		Kering	
		R.T (min)	% Area	R.T (min)	% Area
	Monoterpenes				
1	α -Pinene	2,531	0,95	2,531	2,15
2	β -Pinene	2,912	1,75	2,912	3,58
3	Terpinolene	3,240	0,23	-	-
4	D – Limonene	3,367	3,70	3,367	5,33
5	Camphene	7,497	0,59	-	-
6	γ -Terpinen	3,679	0,67	-	-
	Oxygenated Monoterpenes				
7	1,8-Sineol	3,415	74,9	3,420	82,59
8	4-Terpineol	5,234	0,77	-	-
9	α -Terpineol	5,414	14,59	5,414	6,35
	Sesquiterpenes				
10	Caryophyllene	8,809	0,42	-	-
11	α -Ferulene	10,248	0,53	-	-
12	Viridiflorene	13,447	0,91	-	-
	Subtotal		% Area		% Area
	Monoterpenes		7,89		11,06
	Oxygenated Monoterpenes		90,26		88,94
	Sesquiterpenes		1,86		-

Tabel 4.5. Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih menggunakan metode *Microwave hydrodistillation*

No	Komponen	Segar		Kering	
		R.T (min)	%Area	R.T (min)	%Area
	Monoterpenes				
1	α -Pinene	2,532	1,43	2,532	1,71
2	β -Pinene	2,912	2,57	2,907	1,42
3	α -Terpinolene	4,034	0,16	3,373	4,17
4	Terpinolene	-	-	4,034	3,43
5	D – Limonene	3,367	5,33	-	-
6	γ -Terpinen	3,679	0,89	-	-
7	α -Terpinene	-	-	3,24	0,78
8	α -Thujene	2,452	0,11	2,452	1,35
9	2-Carene	3,24	0,31	-	-
	Oxygenated Monoterpenes				
10	1,8-Sineol	3,415	74,48	3,420	40,62
11	γ -Terpinene	-	-	3,124	0,24
12	(+)-3-Carene	-	-	3,679	5,95
13	Terpinene-4-ol	5,239	0,59	5,234	2,01
14	α -Terpineol	5,414	9,04	5,419	14,90
	Sesquiterpenes				
15	Caryophyllene	8,815	0,9	8,815	2,85
16	Humulene	9,502	0,54	9,502	1,82
17	β -Selinene	13,442	0,45	10,248	1,09
18	γ -Selinene	-	-	10,443	1,14
19	α -Selinene	10,443	0,43	13,082	1,9
20	δ -Selinene	10,243	0,48	-	-
21	γ -Gurjunene	-	-	13,453	7,25
	Oxygenated Sesquiterpenes				
22	Globulol	-	-	13,839	1,2
	Lainnya				
23	Cymene	3,325	0,25	3,325	6,15
24	Terpenyl propionate	7,498	2,03	-	-
	Subtotal	% Area		% Area	
	Monoterpenes	10,80		12,86	
	Oxygenated Monoterpenes	84,11		63,72	
	Sesquiterpenes	2,8		16,05	
	Oxygenated Sesquiterpenes	-		1,2	

Lainnya	2,28	6,15
---------	------	------

Tabel 4.6. Hasil Analisa GC-MS ekstraksi minyak daun kayu putih dari pabrik penyulingan minyak kayu putih Mojokerto dan Klon 71 dari Ponorogo

No	Komponen	Pabrik		Klon 71	
		R.T (min)	% Area	R.T (min)	% Area
	Monoterpenes				
1	α -Thujene	2,452	1,19	-	-
2	β -Thujene	-	-	2,838	0,12
3	α -Pinene	2,537	3,96	2,531	0,79
4	β -Pinene	2,912	3,33	2,907	1,16
5	α -phellanderene	3,129	0,37	-	-
6	α -Terpinene	3,246	1,14	-	-
7	D-Limonene	3,378	6,15	3,372	2,03
8	γ -Terpinene	-	-	3,679	0,22
9	α -Terpinolene	4,039	3,43	-	-
10	Camphene	7,503	0,97	7,497	00,42
	Oxygenated Monoterpenes				
11	1,8-Sineol	3,431	27,46	3,420	63,16
12	Linalool	-	-	4,129	0,12
13	Terpinene-4-ol	5,239	1,12	5,239	1,27
14	δ -Terpineol	-	-	5,102	0,55
15	α -Terpineol	5,424	8,92	5,424	27,24
	Sesquiterpenes				
16	Caryophyllene	8,820	6,71	8,814	0,44
17	Humulene	9,502	2,88	9,497	00,26
18	β -Selinene	10,253	3,21	10,248	0,29
19	α -Selinene	-	-	10,438	0,33
20	γ -Selinene	10,449	3,1	-	-
21	Aromandendrene	-	-	13,442	0,83
22	γ -Gurjunene	13,447	1,14	-	-
	Lainnya				
23	β -Cymene	-	-	3,325	0,36
24	ortho-Cymene	3,33	2,6	-	-
25	γ -Terpinene	3,684	6,49	-	-
26	1-Nonadecene	11,866	5,33	-	-
27	β -Springene	-	-	13,077	0,42
28	n-Nonadecane	15,843	10,49	-	-

Subtotal	% Area	% Area
Monoterpenes	20,54	4,349
Oxygenated Monoterpenes	37,5	92,34
Sesquiterpenes	17,04	1,908
Lainnya	24,91	0,78

BAB 5

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Kondisi operasi yang optimal untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction*:
 - a. Untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *microwave hydrodistillation*, kondisi operasi yang optimal diperoleh ketika menggunakan bahan berukuran setengah utuh dengan daya *microwave* 400 W dan rasio antara kayu putih dengan akuades (F/S) sebesar 0,4 g/mL yang menghasilkan *yield* sebesar 3,4460% untuk daun kayu putih segar dan 1,6238% untuk daun kayu putih kering.
 - b. Untuk ekstraksi minyak kayu putih menggunakan metode *solvent-free microwave extraction*, kondisi operasi yang optimal diperoleh ketika menggunakan bahan berukuran utuh dengan daya *microwave* 400 W dan rasio antara kayu putih dengan *distiller* (F/D) sebesar 0,1 g/mL yang menghasilkan *yield* sebesar 2,7092% untuk daun kayu putih segar dan 2,1227% untuk daun kayu putih kering.
2. Ukuran optimum untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *solvent-free microwave extraction* adalah daun kayu putih berbentuk utuh atau berukuran ± 9 cm untuk daun kayu putih segar dan ± 8 cm untuk daun kayu putih kering, sedangkan untuk ekstraksi minyak kayu putih dengan metode *microwave hydrodistillation* adalah daun kayu putih berbentuk setengah utuh atau berukuran $\pm 3,8$ cm untuk daun kayu putih segar dan ± 4 cm untuk daun kayu putih kering.
3. Akumulasi *recovery* yang tertinggi diperoleh dari ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan kering dengan metode *solvent-free microwave extraction* adalah sebesar 104,1463% dan 103,1864%. Sedangkan nilai akumulasi *recovery* untuk ekstraksi minyak daun kayu putih segar dan

kering dengan metode *microwave hydrodistillation* adalah 96,4548% dan 44,5117%.

4. Model kinetika orde dua lebih dapat merepresentasikan secara baik hasil eksperimen dari minyak kayu putih dari daun kayu putih segar dengan metode *microwave hydrodistillation* ($R^2 = 0,6927$) dan *solvent-free microwave extraction*. ($R^2 = 0,7904$), sedangkan hasil eksperimen dari minyak kayu putih dari daun kayu putih kering dengan metode *microwave hydrodistillation* dan *solvent-free microwave extraction* memiliki nilai koefisien determinasi (R^2) masing-masing 0,6927 dan 0,8853.

DAFTAR PUSTAKA

- Angela, E.S., Davis, W.L., (2010), "Immune-modifying and Antimicrobial Effects of Eucalyptus Oil and Simple Inhalation Devices", *Alternative Medicine Review*, Vol. 15, No. 1, hal. 33-47.
- Brophy, J.J., Lassak, E.V. (1988), "Melaleuca leucadendra L. Leaf Oil: Two Phenylpropanoid Chemotypes", *Flavour and Fragrance Journal*, Vol. 3, hal. 43-46.
- Bayramoglu, B., Sahin, S., Sumnu, G. (2008), "Solvent-Free Microwave Extraction of Essential Oil From Oregano", *Journal of Food Engineering*, Vol. 88, hal. 535-540.
- Chan, C-H., Yusoff, R., Ngoh, G-C., dan Kung, FW-L. (2011), "Microwave-Assisted Extractions of Active Ingredients from Plants", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1218, hal. 6213-6225.
- Chemat, F., Sahraoui, N., Abert-Vian, M., Bornard, I., dan Boutekdjiret, C. (2008), "Improved Microwave Steam Distillation Apparatus for Isolation of Essential Oils Comparison with Conventional Steam Distillation", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1210, hal. 229-233.
- Chen, F., Zu, Y., Yang, L. (2015), "A Novel Approach for Isolation of Essential Oil from Fresh Leaves of Magnolia Sieboldii using Microwave-Assisted Simultaneous Distillation and Extraction, *Separation and Purification Technology*, Vol. 154, hal. 271-280.
- Dewan Atsiri Indonesia dan IPB. (2010), *Minyak Atsiri Indonesia*, Editor: Dr. Molide Rizal, Dr. Meika S. Rusli dan Ariato Mulyadi.
- Eskillsson, C.S., Bjourklund, E. (2000), "Analytical-Scale Microwave-Assisted Extraction", *Journal of Chromatography A*, Vol. 902(1), hal. 227-250.
- Esti dan Sarwedi, (2001), *Tanaman Penghasil Minyak Atsiri: Teknoogi Tepat Guna Agroindustri Kecil Sumatera Barat*, Hasbullah, Dewan Ilmu Pengetahuan, Teknologi dan Industri, Sumatera Barat.

- Ferhat, M.A., Chemat, F., Meklati, B.Y., Smadja, J. (2006), "An Improved Microwave Clevenger Apparatus for Distillation of Essential Oils from Orange Peel", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1112, hal. 121-126.
- Filly, A., Fernandez, X., Minuti, M., Visinoni, F., Cravotto, G., dan Chemat, F. (2014), "Solvent-Free Microwave Extraction of Essential Oil from Aromatic Herbs: From Laboratory to Pilot and Industrial Scale", *Food Chemistry*, Vol. 150, hal. 193-198.
- Golmakani, M.T, Rezaei, K. (2008), "Comparison of Microwave-assisted Hydrodistillation with The Traditional Hydrodistillation Method In The Extraction of Essential Oil from *Thymus vulgaris* L.", *Food Chemistry*, Vol. 109, hal. 925–930.
- Guenther, E. (1955), *The Essential Oils Volume One: History-Origin in Plants Production-Analysis*, Lancaster Press, USA.
- Guenther, E. (1990), *Minyak Atsiri, Jilid IVB*, diterjemahkan Ketaren. UI-Press, Jakarta.
- Juergens, U.R., Dethlefsen, U., Steinkamp, G., Gillissen, A., Reppes, R., Vetter, H. (2003), "Anti-inflammatory Activity of 1,8-cineol (Eucalyptol) in Bronchial Asthma: A Double-blind Placeb-controlles Trial", *Respiratory Medicine*, Vol. 97, hal. 250-256
- Kingston, R.S. (1997), "Solvent-Free Accelerated Organic Synthesis using Microwaves", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 73, hal. 193-198.
- Kusuma, H.S. dan Mahfud, M. (2016), "The Extraction of Essential Oil from Sandalwood (*Santalum album*) by Microwave Air-Hydrodistillation Method", *Journal of Materials and Environmental Science*, Vol. 7, No. 5, hal. 1597-1606.
- Liang, H., Hu, Z., Cai, M. (2008), "Desirability Function Approach for The Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Saikosaponins from *Radix bupleuri*", *Separation and Purification Technology*, Vol. 61(3), hal. 266-275.
- Lucchesi, M.E., Chemat, F., dan Smadja, J. (2004), "Solvent-free Microwave Extraction of Essential Oil from Aromatic Herbs: Comparison with

- Conventional Hydro-distillation”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1043, No. 2, hal. 323-327.
- Mandal, V., Mohan, Y., Hemalath, S. (2007), “Microwave Assisted Extraction – An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research”, *Pharmacognosy Reviews*, Vol. 1(1), hal. 7-18
- Mitra, Somenath. (2003), *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Pino, J.A., Regalado, E.L., Rodriguez, J.L., Fernandez, M.D. (2010), “Phytochemical Analysis and in vitro Free-Radical-Scavenging Activities of the Essential Oils from Leaf and Fruit of *Melaleuca leucadendra* L.”, *Chemistry and Biodiversity*, Vol. 07, hal. 2281-2288.
- Pujiarti, R., Ohtani, Y., Ichiura, H. (2011), “Physicochemical Properties and Chemical Composition of *Melaleuca leucadendra* Leaf Oil Taken from Population in Java, Indonesia”, *J. Wood Sci.*, Vol. 57, No. 5, hal. 446-451.
- Putri, D. K. Y. dan Dewi, I. E. P. (2016), *Ekstraksi Minyak Atsiri dari Daun Kemangi (*Ocimum basilicum* L.) dan Bunga Kenanga (*Cananga odorata*) dengan Metode Solvent-Free Microwave Extraction (SFME)*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Routray, W., Orsat, V. (2011), “Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review”, *Food and Bioprocess Technology*, Vol. 5(2), hal. 1-16.
- Sastrohamidjojo, H. (2004), *Kimia Minyak Atsiri*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Singh, N., Shrivastava, P. and Shah, M. (2014), “Microwave-Assisted Extraction of Lemongrass Essential Oil: Study of the Influence of Extraction Method and Process Parameters on Extraction Process”, *Journal of Chemical & Pharmaceutical Research*, Vol. 6, No. 11, hal. 385-389.
- Sunanto, H. (2003), *Budi Daya dan Penyulingan Kayu Putih*, Kanisius, Yogyakarta.
- Stashenko, E.E., Jaramillo, B.E., dan Martinez, J.R. (2004), “Comparison of Different Extraction Methods for the Analysis of Volatile Secondary Metabolites of *Lippia Alba* (Mill.) N.E. Brown, Grown in Colombia, and

Evaluation of its in vitro Antioxidant Activity”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1025, hal. 93-103.

Taylor, M., Atri, B.S., dan Minhas, S. (2005), *Developments in Microwave Chemistry*, Evaluesserve, hal. 5-25.

Wang, H. W., Liu, Y. Q., Wei, S. L., Yan, Z. J., dan Lu, K. (2010), “Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Hydrodistillation in the Extraction of Essential Oils from Mango (*Mangifera indica* L.) Flowers”, *Molecules*, Vol. 15, hal. 7715-7723.

APPENDIKS A

CONTOH PERHITUNGAN

Semua contoh perhitungan dari data variabel daun kayu putih segar pada ukuran $\pm 1,1$ cm dengan rasio (F/S) 0,5 g/mL, daya 600 Watt dan waktu ekstraksi 1 jam yang diekstraksi dengan metode *solvent-free microwave extraction*.

1) Perhitungan Yield

- Massa botol kosong = 15,7007 gram
- Massa botol + minyak = 16,6579 gram
- Massa minyak = 16,6579 – 15,7007 = 0,9572 gram
- Kadar air (x) = 54,47355 %
- ❖
$$\text{Yield} = \frac{\text{massa minyak atsiri yang dihasilkan}}{\text{massa bahan baku yang digunakan} (1-x)} \times 100 \%$$
$$= \frac{0,9572}{100,0356 \left(1 - \frac{54,47355}{100}\right)} \times 100 \%$$
$$= 2,1018 \%$$

2) Perhitungan Kelarutan dalam Alkohol

- a. Mengambil minyak kayu putih dengan menggunakan pipet volume sebanyak 1 mL (V_1) dan memasukkan ke dalam tabung reaksi.
- b. Menambahkan ethanol 70% setiap 1 mL ke dalam tabung reaksi dan mencatat volume ethanol 70% (V_2) yang dibutuhkan untuk melarutkan minyak kayu putih
- c. Menghitung nilai kelarutan minyak kayu putih
$$\begin{aligned} V_1 &= 1 \text{ mL} \\ V_2 &= 10 \text{ mL} \\ \text{Kelarutan} &= V_1 : V_2 \\ &= 1 \text{ mL} : 10 \text{ mL} \\ &= 1 : 10 \end{aligned}$$

3) Perhitungan Recovery Minyak Atsiri

- a. Melakukan ekstraksi dengan metode soxhletasi untuk massa bahan 50 gram daun kayu putih segar dan kering yang telah dicacah ± 1 cm.
- b. Ekstraksi dilakukan dengan 500 mL pelarut n-heksana pada temperature 190-200°C sebanyak 8-10 siklus.
- c. Hasil ekstraksi dengan metode soxhletasi yang berupa campuran minyak atsiri dan pelarut n-heksana selanjutnya dipisahkan dengan menggunakan penangas air.
- d. Menimbang berat minyak atsiri yang diperoleh.
- e. Menghitung yield minyak atsiri hasil dari ekstraksi dengan metode soxhletasi menggunakan persamaan:

$$Yield = \frac{\text{berat minyak atsiri yang dihasilkan}}{\text{berat bahan baku yang digunakan}} \times 100\%$$

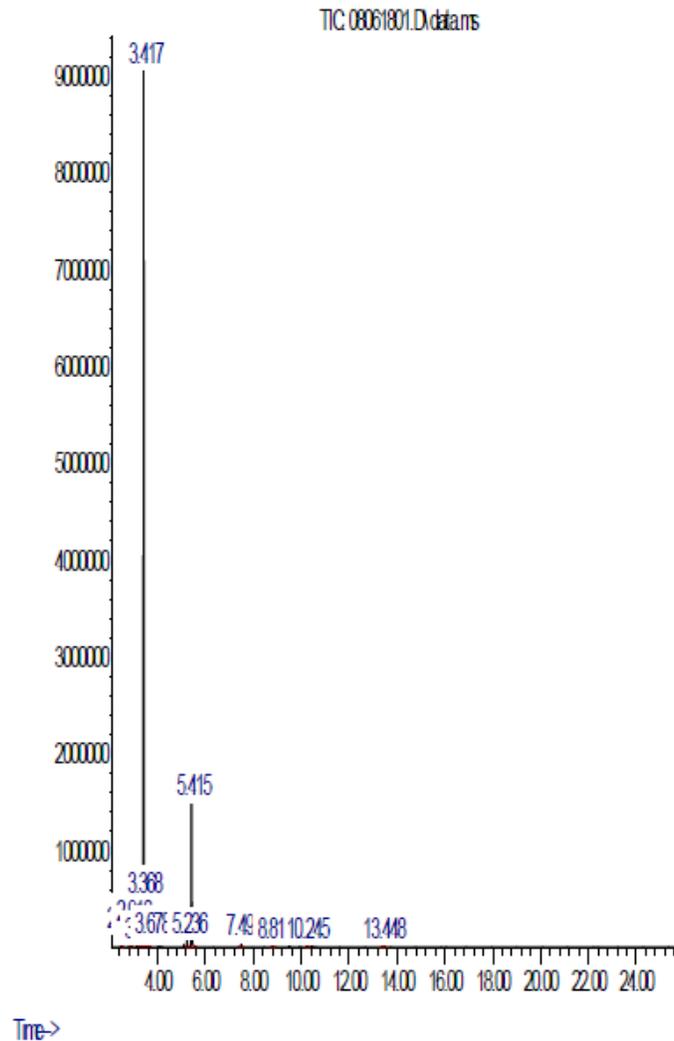
- f. Menghitung recovery minyak atsiri dengan menggunakan persamaan:

$$Recovery = \frac{\text{yield minyak atsiri hasil ekstraksi}}{\text{yield minyak atsiri hasil soxhletasi}} \times 100\%$$

APPENDIKS B

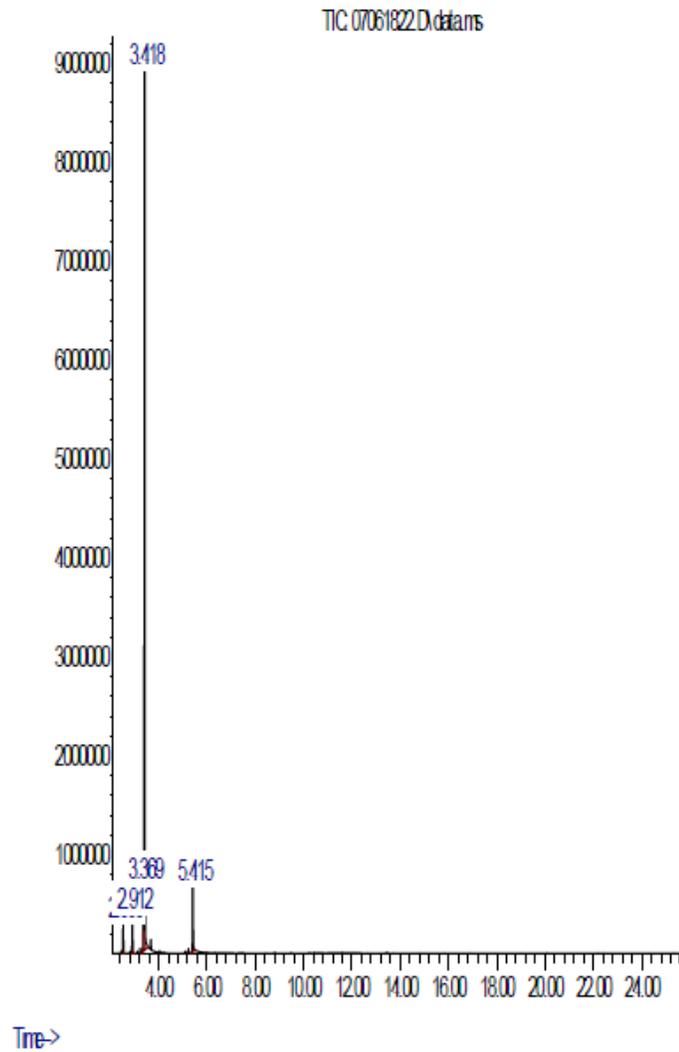
HASIL ANALISA GC-MS

1. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih Segar dengan metode *Solvent-free microwave extraction*



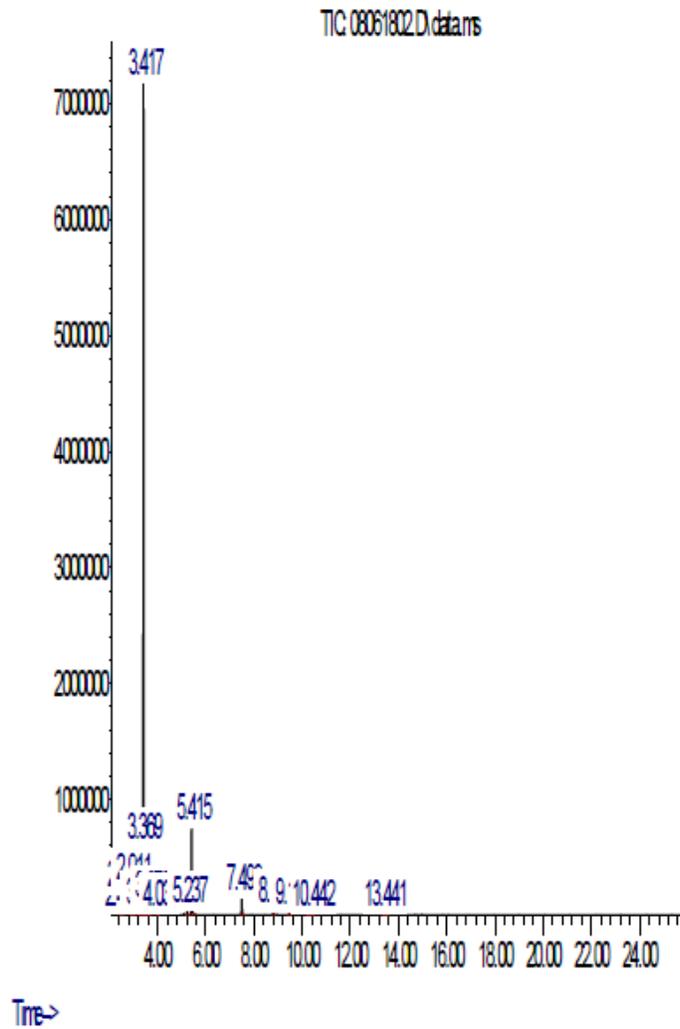
Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,415	1,8-Sineol	74,9
5,414	α -Terpineol	14,59
3,367	D-Limonene	3,70
2,912	β -Pinene	1,75
2,531	α -Pinene	0,95

2. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih Kering dengan metode *Solvent-free microwave extraction*



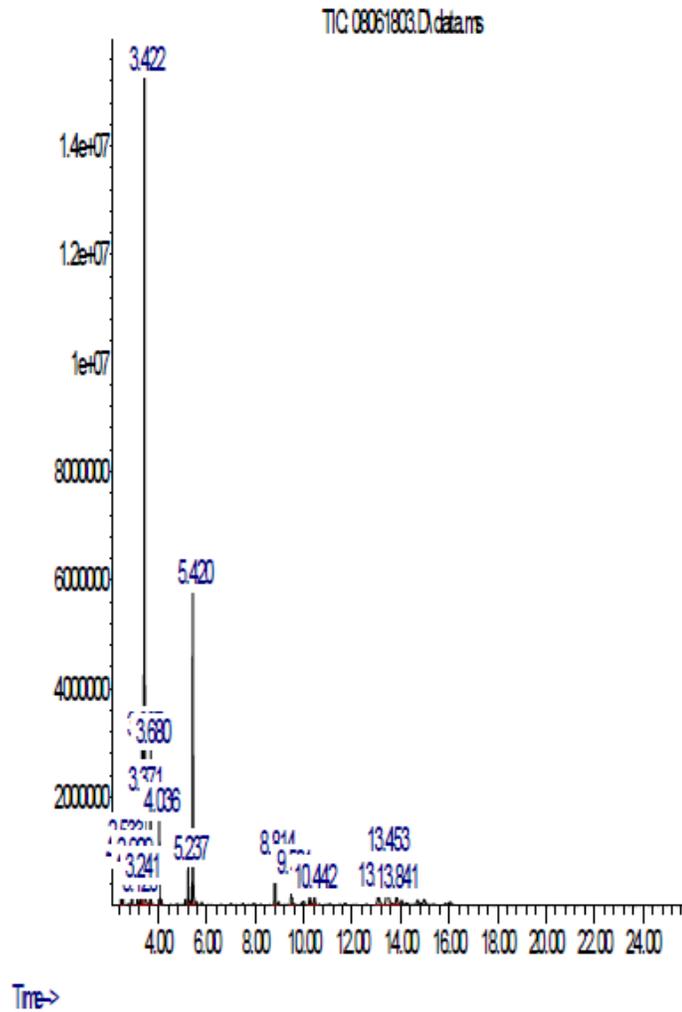
Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,420	1,8-Sineol	82,59
5,414	α -Terpineol	6,35
3,367	D-Limonene	5,33
2,912	β -Pinene	3,58
2,531	α -Pinene	2,15

3. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih Segar dengan metode *microwave hydrodistillation*



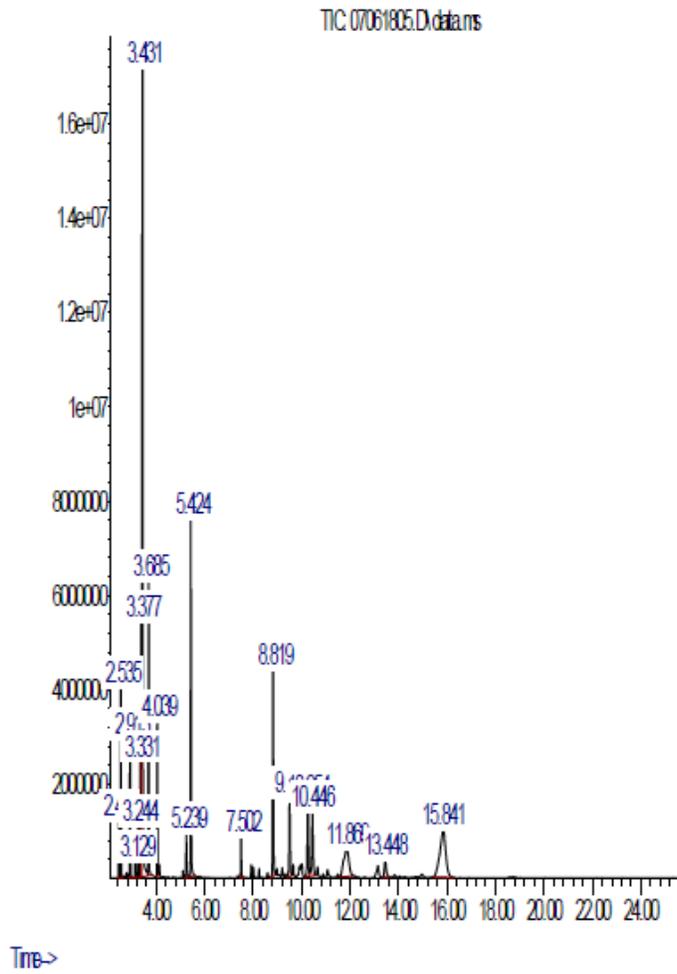
Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,415	1,8-Sineol	74,48
5,414	α -Terpineol	9,04
3,367	D-Limonene	5,33
2,912	β -Pinene	2,57
7,498	Terpenyl propionate	2,03

4. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih Kering dengan metode *microwave hydrodistillation*



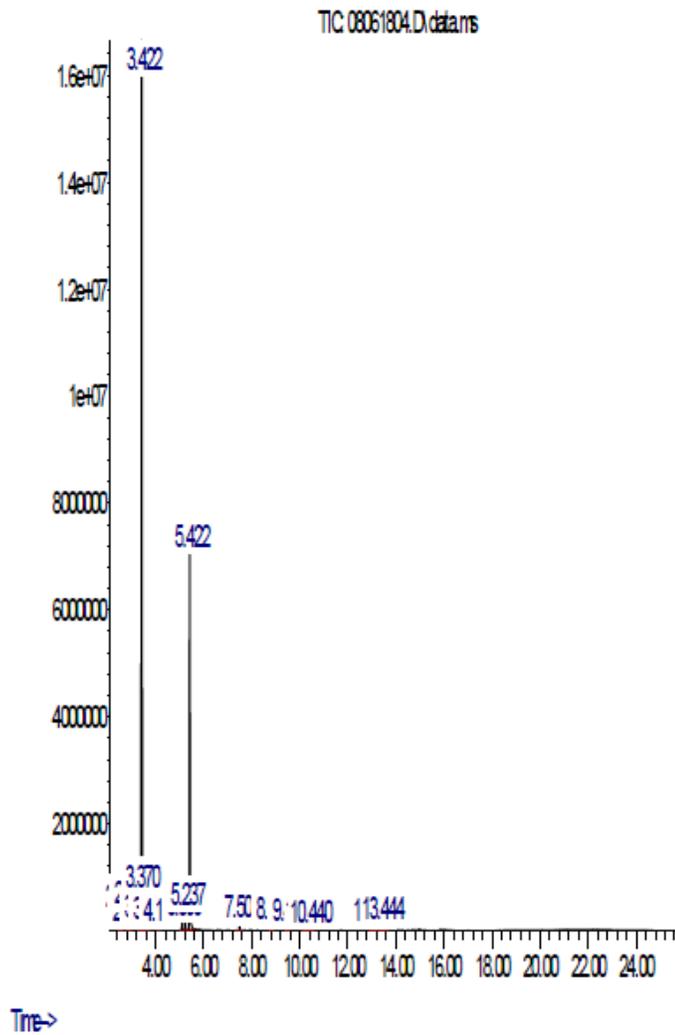
Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,420	1,8-Sineol	40,62
5,419	α -Terpineol	14,90
3,325	Cymene	6,15
3,679	(+)-3-Carene	5,95
3,373	α -Terpinolene	4,17

5. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih dari pabrik penyulingan Mojokerto



Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,431	1,8-Sineol	27,46
15,843	n-Nonadecane	10,49
5,424	α -Terpineol	8,92
8,820	Caryophyllene	6,71
3,684	γ -Terpinene	6,49

6. Hasil Analisa Komponen Minyak Kayu Putih Segar klon 71 dengan metode *solvent-free microwave extraction*

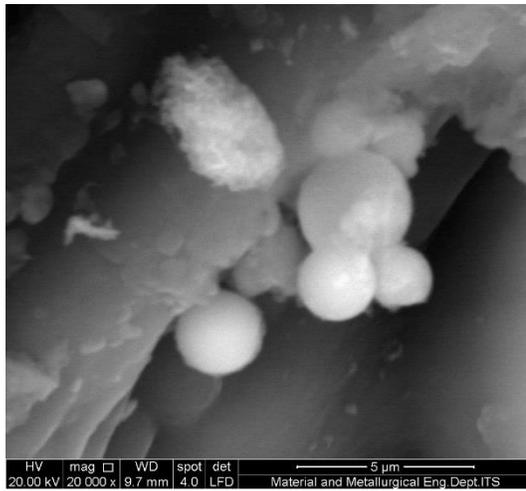


Retention Time	Nama Senyawa	% Area
3,420	1,8-Sineol	63,16
5,424	α -Terpineol	27,24
3,372	D-Limonene	2,03
5,239	Terpinene-4-ol	1,27
2,907	β -Pinene	1,16

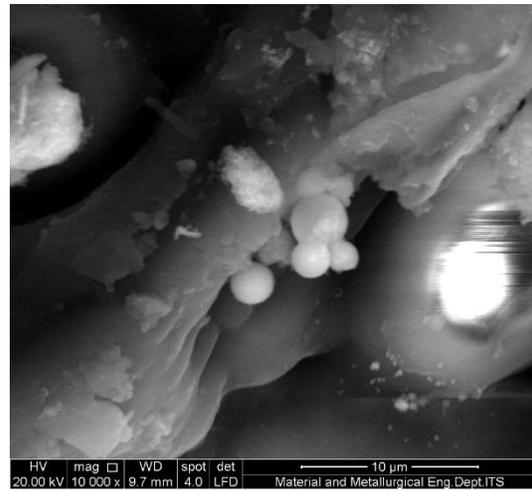
APPENDIKS C

HASIL ANALISA SEM

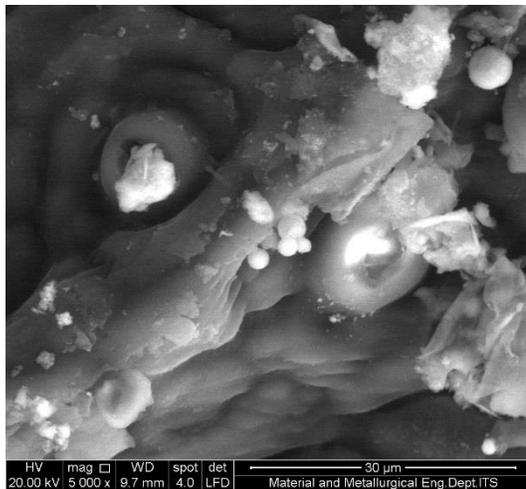
1. Hasil Analisa SEM Daun Kayu Putih Kering Sebelum Ekstraksi



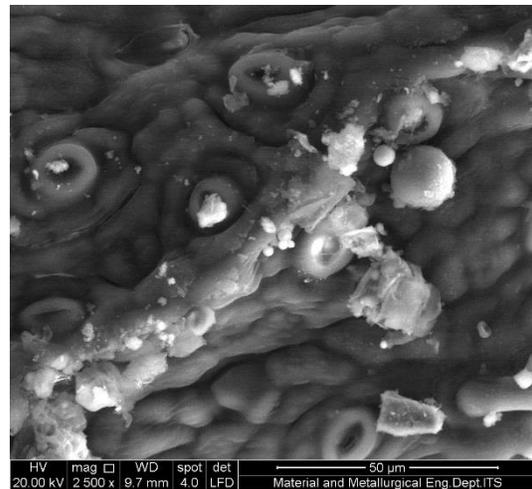
(a)



(b)



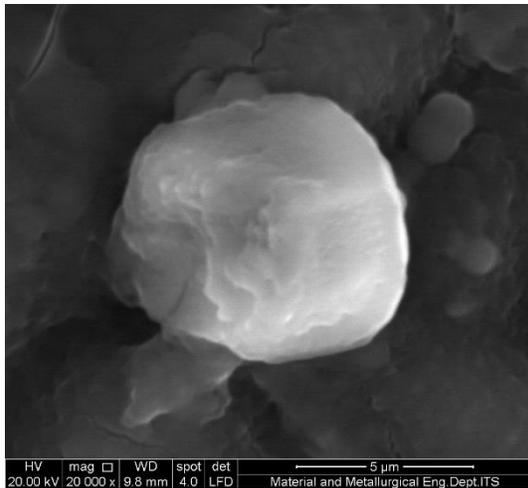
(c)



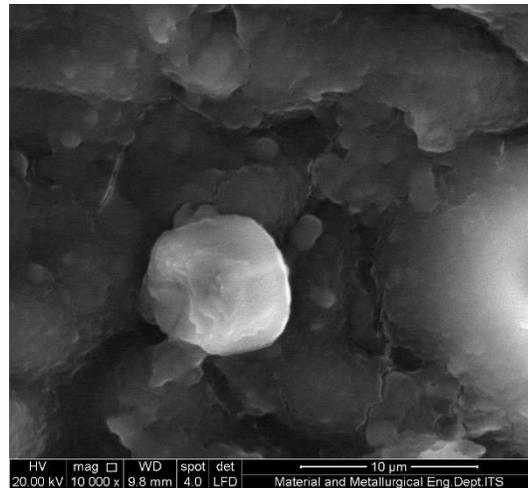
(d)

Gambar C.1 Hasil analisa SEM daun kayu putih kering sebelum ekstraksi dengan perbesaran: (a) 2.500 kali, (b) 5.000 kali, (c) 10.000 kali dan (d) 15.000 kali

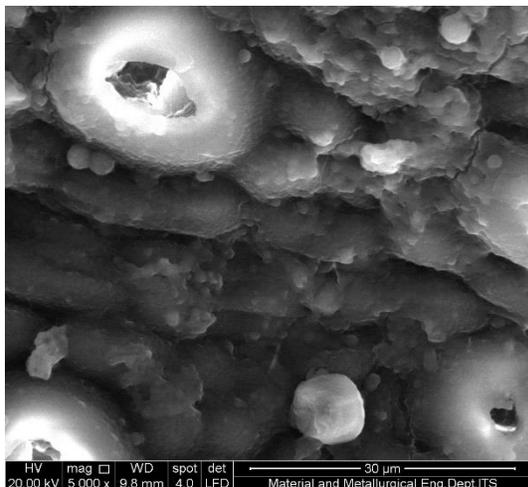
2. Hasil Analisa SEM Daun Kayu Putih Kering Setelah Diekstrak dengan Metode *Microwave Hydrodistillation*



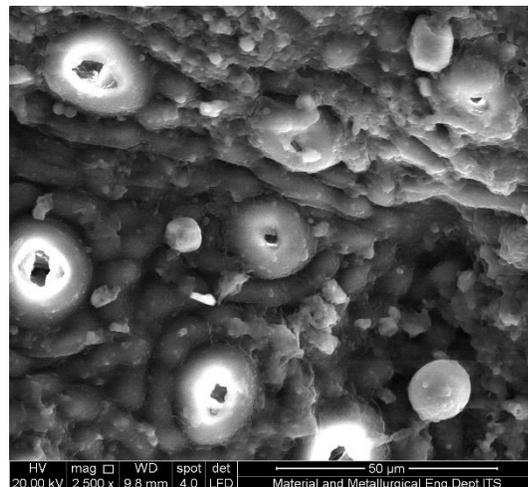
(a)



(b)



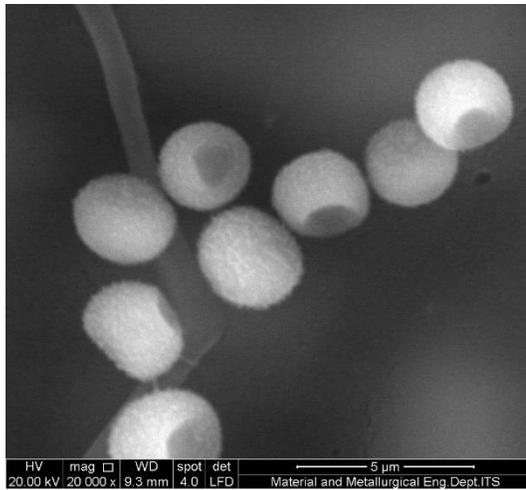
(c)



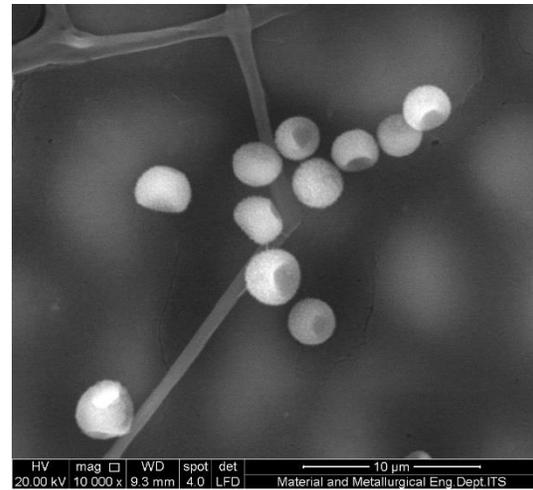
(d)

Gambar C.2 Hasil analisa SEM daun kayu putih kering setelah ekstraksi menggunakan metode *microwave hydrodistillation* dengan perbesaran: (a) 2.500 kali, (b) 5.000 kali, (c) 10.000 kali dan (d) 15.000 kali

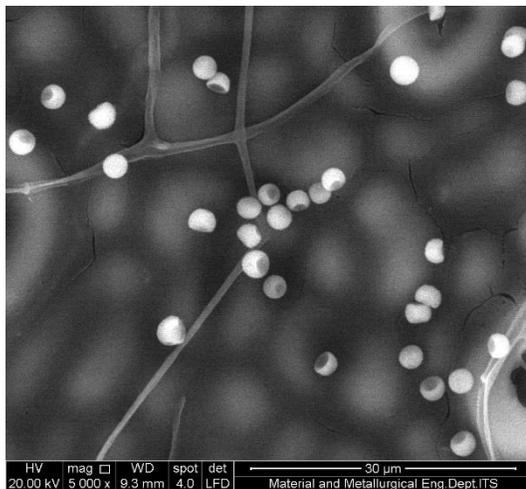
3. Hasil Analisa SEM Daun Kayu Putih Kering Setelah Diekstrak dengan Metode *Solvent-Free Microwave Extraction*



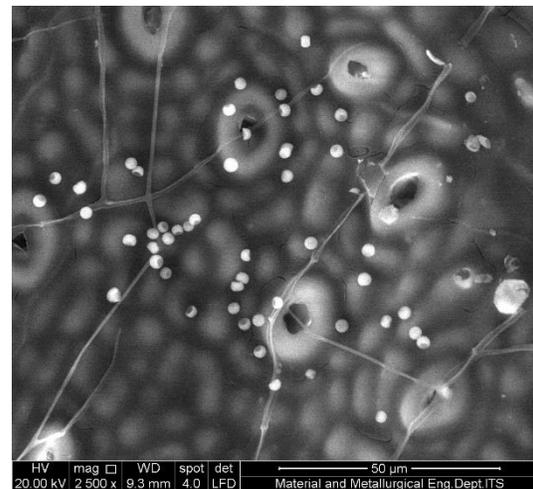
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar C.3 Hasil analisa SEM daun kayu putih kering setelah ekstraksi menggunakan metode *solvent-free microwave extraction* dengan perbesaran: (a) 2.500 kali, (b) 5.000 kali, (c) 10.000 kali dan (d) 15.000 kali

BIODATA PENULIS



Penulis adalah anak kedua dari pasangan Bpk. Heru Ismanto dan Ibu Wiwik Sulistyowati yang dilahirkan di Mojokerto, 25 November 1992. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN Karah III Surabaya, SMP Negeri 6 Surabaya, SMA Negeri 4 Surabaya dan menyelesaikan studi S1 Kimia pada tahun 2014 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis melanjutkan studi S2 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember sejak September 2016. Selama menempuh studi S2, penulis pernah mengikuti seminar internasional sebagai pembicara di *International Conference on Natural Products and Bioresource Science 2017 (ICONPROBIOS)* yang diadakan oleh Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) dan *The 24th Regional Symposium of Chemical Engineering 2017 (RSCE)* yang diadakan oleh Universitas Diponegoro. Penulis menyelesaikan Tesis yang berfokus pada bidang minyak atsiri menggunakan *green technology*.

Selanjutnya untuk korespondensi penulis dapat dihubungi pada: aviarinawidya@gmail.com.