

## PEMUCATAN MINYAK DAUN CENGKEH DENGAN METODE KHELASI MENGGUNAKAN ASAM SITRAT

Tri Marwati<sup>1</sup>, Meika Syahbanna Rusli<sup>2</sup> dan Edy Mulyono<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian

<sup>2</sup>Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor

### ABSTRACT

*Clove leaf oil is an essential oil that is produced by distillation of the whole leaves of clove tree. The problem which is occurred from that process was that the color of the oil is black brownish and dirty. That problem could be solved by chelating process using citric acid. Therefore, the objective of this research was to learn the mechanism of chelating process of clove leaf oil using citric acid. The mechanism of chelating process was studied by interpretation data from FTIR spectrum of clove leaf oil before and after chelating process, which is compared with FTIR spectrum of eugenol and FTIR spectrum of  $\beta$ -cariophylen. Further study was done by learning the change of metal content, transmission and color of oil before and after chelating process. Results showed that the mechanism of chelating process : the appropriate use of citric acid permits separation of metal ions from the eugenol in the clove leaf oil and further made a complex citric acid-metal. The color of clove leaf oil changed from black brownness to yellow caused by decreasing metal content (Fe, Mg, Mn, Zn, Pb) in the oil*

**Key word : clove leaf oil, chelating process, citric acid**

### PENDAHULUAN

Minyak daun cengkeh hasil penyulingan rakyat seringkali kotor dan berwarna hitam kecoklatan. Kondisi tersebut disebabkan karena adanya ion ion logam (Brahmana, 1991; EOA, 1975; Rusli, 1991), yang kemudian bereaksi dengan senyawa dalam minyak, terutama eugenol. Logam-logam yang terdapat dalam minyak daun cengkeh antara lain Fe, Mg, Mn, Zn, dan Pb (Marwati *et al.*, 2005). Logam-logam tersebut berasal dari daun dan alat penyuling. Akumulasi logam dalam daun terjadi karena penyerapan logam dari tanah melalui akar dan penyerapan logam dari udara melalui stomata daun (Pahlesson, 1989).

Hasil penelitian Marwati *et al.*, (2005) menunjukkan bahwa berdasar sifat fisikokimia minyak yang dihasilkan, maka minyak daun cengkeh hitam kecoklatan dapat dimurnikan secara pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %. Pengkelatan adalah pengikatan logam dengan cara menambahkan senyawa pengkelat (Demir *et al.*, 2003; Ekholm *et al.*, 2003; Hirokawa *et al.*, 1994), dan membentuk kompleks logam-senyawa pengkelat. Ada beberapa zat pengkelat, antara lain: asam tartarat, EDTA dan asam oksalat.

Pada penelitian ini digunakan asam sitrat karena, berdasar pada beberapa penelitian pengkelatan, asam sitrat terbukti merupakan senyawa pengkelat yang efektif terhadap logam Fe (Abrahamson *et al.*, 1994); Cu (Marshall *et al.*, 1993; 1999); Pb (Chen *et al.*, 2003); Mg dan Ca (Demir *et al.*, 2003). Logam-logam tersebut merupakan logam utama

yang terdapat pada minyak daun cengkeh yang kemungkinan menyebabkan warna minyak hitam kecoklatan (Marwati *et al.*, 2005). Berdasar latar belakang tersebut maka dilakukan penelitian yang bertujuan untuk mempelajari mekanisme proses pengkelatan dalam minyak daun cengkeh menggunakan asam sitrat 0.6 %.

### BAHAN DAN METODA

Penelitian dilaksanakan di Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pasca Panen Pertanian Bogor dan Balai Penelitian Karet Bogor. Minyak daun cengkeh yang digunakan yaitu minyak yang berwarna hitam kecoklatan dari hasil penyulingan rakyat di Blitar, Jawa Timur. Asam sitrat diperoleh dari Toko Setia Guna Bogor, dengan spesifikasi sebagai berikut : kadar air 2.28 %, kadar asam 91.82 dan pH 2.34.

Proses pengkelatan dengan asam sitrat dilakukan sebagai berikut : minyak daun cengkeh hitam kecoklatan sebanyak 100 ml dicampur dengan asam sitrat 0.6% dalam gelas erlenmeyer 250 ml. Selanjutnya gelas dipasang pada *shaker water bath* dengan suhu 55°C. Campuran tersebut dipanaskan dan diaduk selama 1 jam. Setelah itu minyak didinginkan dan didiamkan selama 24 jam kemudian disaring dengan kertas saring. Ke dalam minyak hasil penyaringan ditambahkan natrium sulfat anhidrat untuk menyerap sisa air yang terdapat pada minyak, diaduk selama 15 menit dan disaring kembali dengan kertas saring sehingga dihasilkan

minyak daun cengkeh berwarna kuning (modifikasi Ekholm *et al.*, 2003; Marwati *et al.*, 2005).

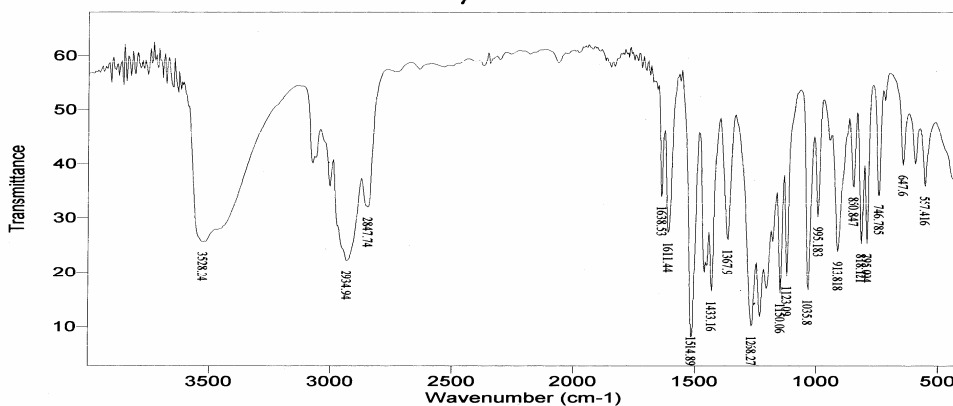
Untuk menjelaskan mekanisme proses pengkelatan, dilakukan kajian terhadap hasil analisis gugus fungsi menggunakan FTIR terhadap minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %, standar eugenol dan  $\beta$ -kariofilen. Kajian diperdalam dengan melihat perubahan kadar logam, kejernihan dan warna sebelum dan setelah pengkelatan. Analisis gugus fungsi dengan FTIR (*Fourier Transform Infra Red Spectrophotometer*) FTS 135 (Ozcan and Ozcan, 2004), kadar ion logam dengan AAS (*Atomic Adsorbition Spectrofotometer*) Perkin-Elmer 2380 (Rossi *et al.*, 2003; Ekholm *et al.*, 2003), warna dengan chromameter Minolta CR-300 (Rossi *et al.*, 2001), kejernihan dengan spektrofotometer Shimadzu UV-2010 PC (Ozcan and Ozcan, 2004).

### HASIL DAN PEMBAHASAN

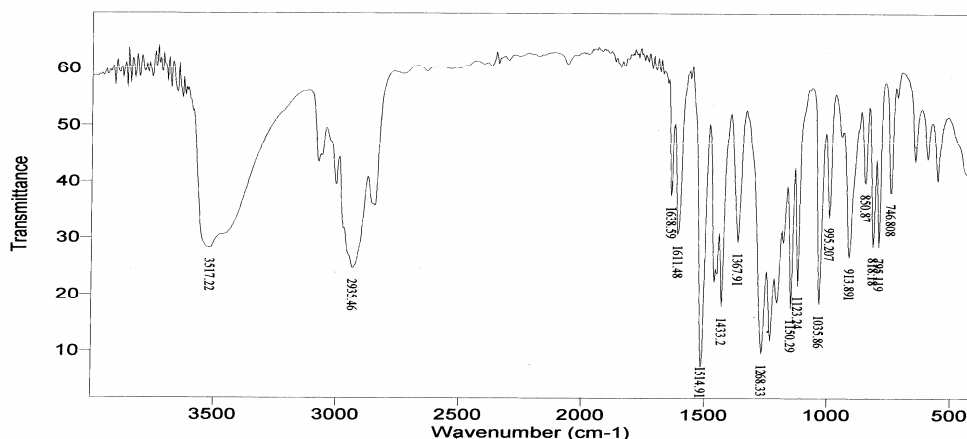
Hasil penelitian Marwati *et al.* (2005) menunjukkan bahwa mutu minyak daun cengkeh dapat ditingkatkan melalui pemurnian secara pengkelatan

menggunakan asam sitrat 0.6 %, dengan demikian maka pada paper ini dipelajari mekanisme pengkelatan tersebut. Untuk tujuan tersebut, dilakukan analisis gugus fungsi terhadap minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan menggunakan FTIR dengan standar eugenol dan  $\beta$ -kariofilen. Hal ini didasarkan pada hasil penelitian sebelumnya bahwa komponen terbesar pertama dan kedua yang menyusun minyak daun cengkeh baik sebelum maupun setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %, adalah eugenol dan  $\beta$ -kariofilen.

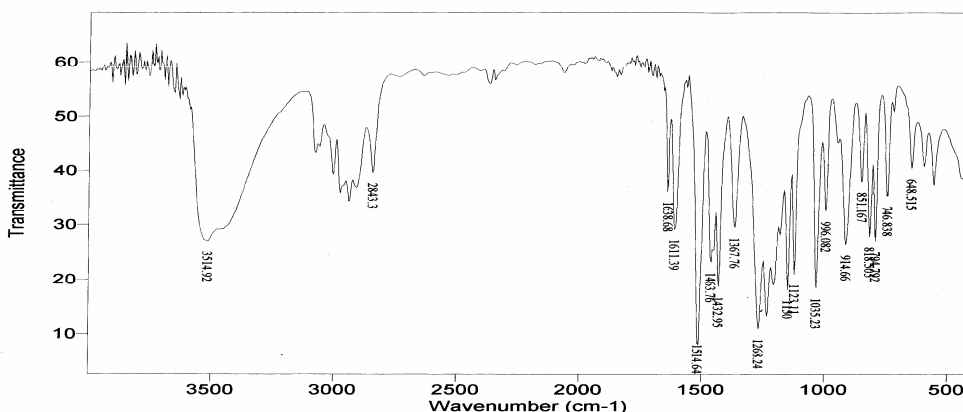
Spektrum FTIR minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan, standar eugenol dan  $\beta$ -kariofilen terlihat pada Gambar 1, 2, 3 dan 4. Secara lengkap, bilangan gelombang spektrum FTIR dan gugus fungsi minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %, standar eugenol dan standar  $\beta$  kariofilen disajikan pada Tabel 1. Dari tabel tersebut, dapat dilihat bahwa spektrum dan bilangan gelombang minyak daun cengkeh baik sebelum maupun setelah pengkelatan terbukti merupakan gabungan dari eugenol (16 puncak) dan  $\beta$ -kariofilen (1 puncak).



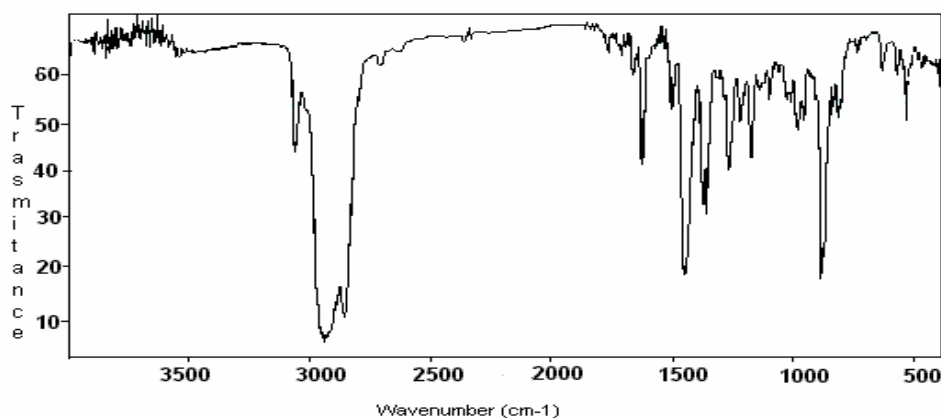
Gambar 1. Spektrum FTIR minyak daun cengkeh sebelum pengkelatan



Gambar 2. Spektrum FTIR minyak daun cengkeh setelah pengkelatan



Gambar 3. Spektrum FTIR standar eugenol

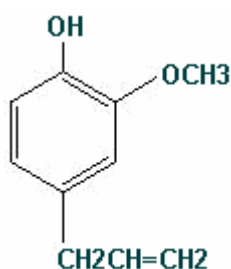


Gambar 4. Spektrum FTIR standar β-kariofilen

Tabel 1. Bilangan gelombang spektrum FTIR dan gugus fungsi minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %, standar eugenol dan standar β kariofilen

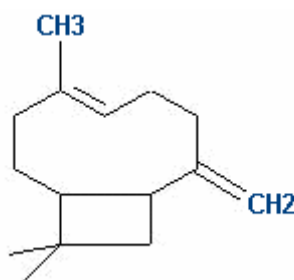
No. puncak	Minyak sebelum pengkelatan	Minyak setelah pengkelatan	Standar eugenol	Standar β-kariofilen (puncak utama)	Gugus fungsi
1	3528.240	3517.220	3514.920	-	OH, fenol
2	2934.940	2935.460	-	3069.66 2927.44 2858.51	C-H
3	1638.530	1638.590	1638.680		C-C aromatik
4	1611.440	1611.480	1611.390		C-C aromatik
5	1514.890	1514.910	1514.640		C-C aromatik
6	1433.160	1433.200	1432.950		C-C aromatik
7	1367.900	1367.910	1367.760		C-H alkil
8	1268.270	1268.330	1268.240		C-O fenol
9	1150.060	1150.29	1150.		C-O fenol
10	1123.090	1123.240	1123.110		C-O fenol
11	1035.800	1035.860	1035.230		C-O fenol
12	995.183	995.207	996.082		C-O fenol
13	913.818	913.891	914.660		C-H aromatik
14	850.847	850.870	851.167		C-H aromatik
15	818.121	818.180	818.530		C-H para aromatik
16	795.004	795.119	794.102		C-H para aromatik
17	746.785	746.808	746.838		C-H orto aromatik

Jika dibandingkan antara puncak yang dihasilkan minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dan standar eugenol, ternyata hanya terdapat satu puncak yang bilangan gelombangnya berbeda, yaitu puncak nomor 1. Setelah dilakukan identifikasi ternyata pada puncak nomor 1 tersebut adalah gugus OH (Holde, 1985). Perbedaan yang terjadi merupakan pergeseran bilangan gelombang. Pergeseran tersebut disebabkan karena keberadaan logam pada eugenol, berdasar pada pendapat Payne (1964) bahwa logam dapat membentuk kompleks senyawa berwarna dengan senyawa yang memiliki gugus  $>C=C<$  atau  $>C=O$  dengan ikatan rangkap yang terkonjugasi. Seperti terlihat pada Gambar 5, eugenol merupakan senyawa yang memiliki gugus  $>C=C<$  dengan ikatan rangkap konjugasi (Sastrohamidjojo, 2002), sehingga dapat mengikat logam membentuk senyawa kompleks berwarna, dalam hal ini membentuk warna hitam kecoklatan. Dengan demikian dapat diketahui bahwa logam yang terdapat pada minyak daun cengkeh berada pada gugus OH dari eugenol.



Gambar 5. Rumus bangun eugenol

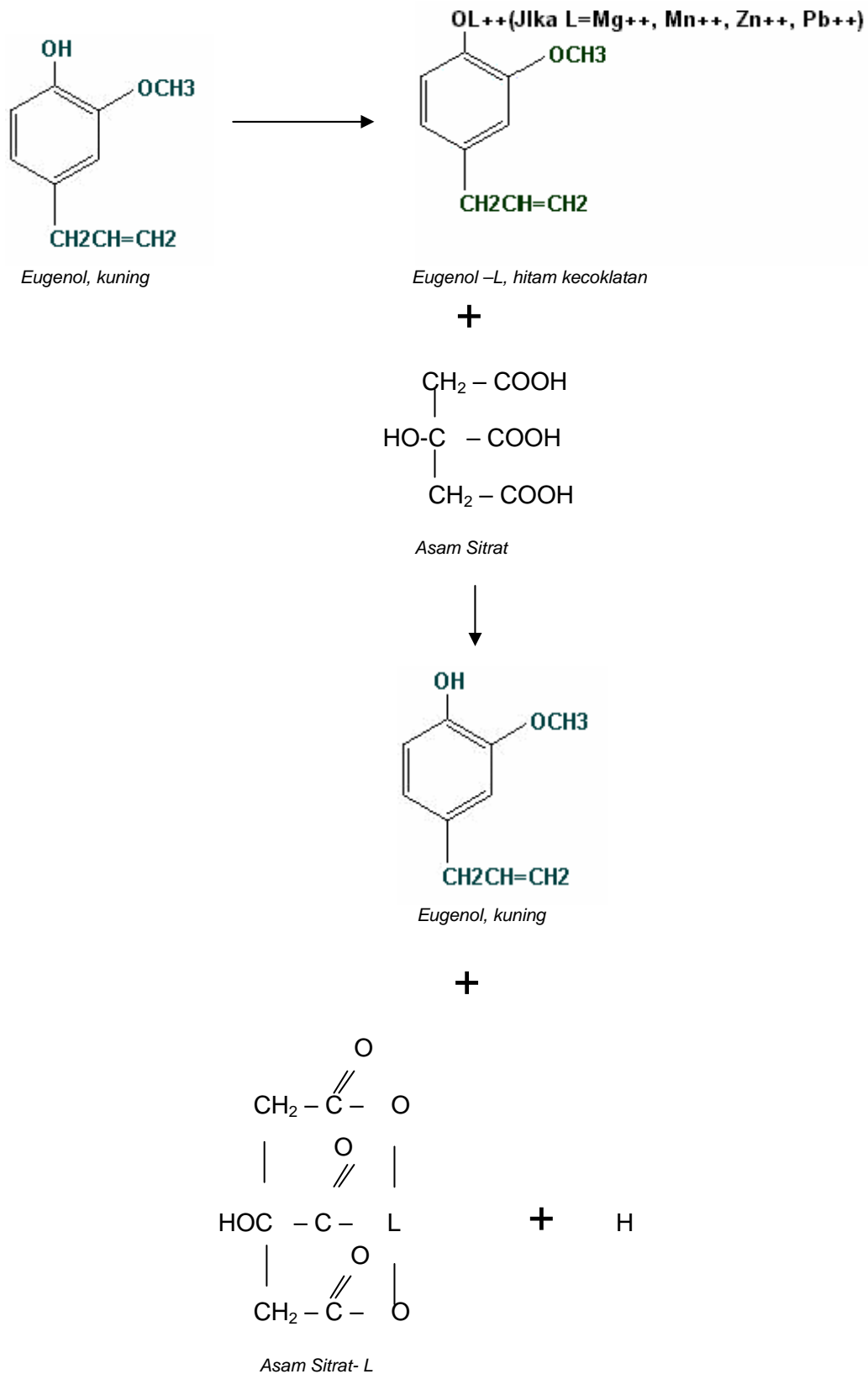
Jika dibandingkan antara puncak yang dihasilkan minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dan standar  $\beta$ -kariofilen, ternyata terdapat satu puncak yang merupakan puncak yang berasal dari  $\beta$ -kariofilen, yaitu puncak nomor 2. Setelah dilakukan identifikasi ternyata puncak nomor 2 tersebut adalah gugus C-H dari  $\beta$ -kariofilen (Sastrohamidjojo, 2002). Pada puncak nomor 2 tersebut terjadi pergeseran bilangan gelombang pada minyak sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat dari bilangan gelombang  $\beta$ -kariofilen. Tetapi pergeseran ini kemungkinan bukan disebabkan karena keberadaan logam karena logam hanya dapat membentuk kompleks senyawa berwarna dengan senyawa yang memiliki gugus  $>C=C<$  atau  $>C=O$  dengan ikatan rangkap yang terkonjugasi (Payne, 1964), sedangkan  $\beta$ -kariofilen tidak memiliki gugus  $>C=C<$  atau  $>C=O$  dengan ikatan rangkap yang terkonjugasi (Sastrohamidjojo, 2002), seperti terlihat Gambar 6.



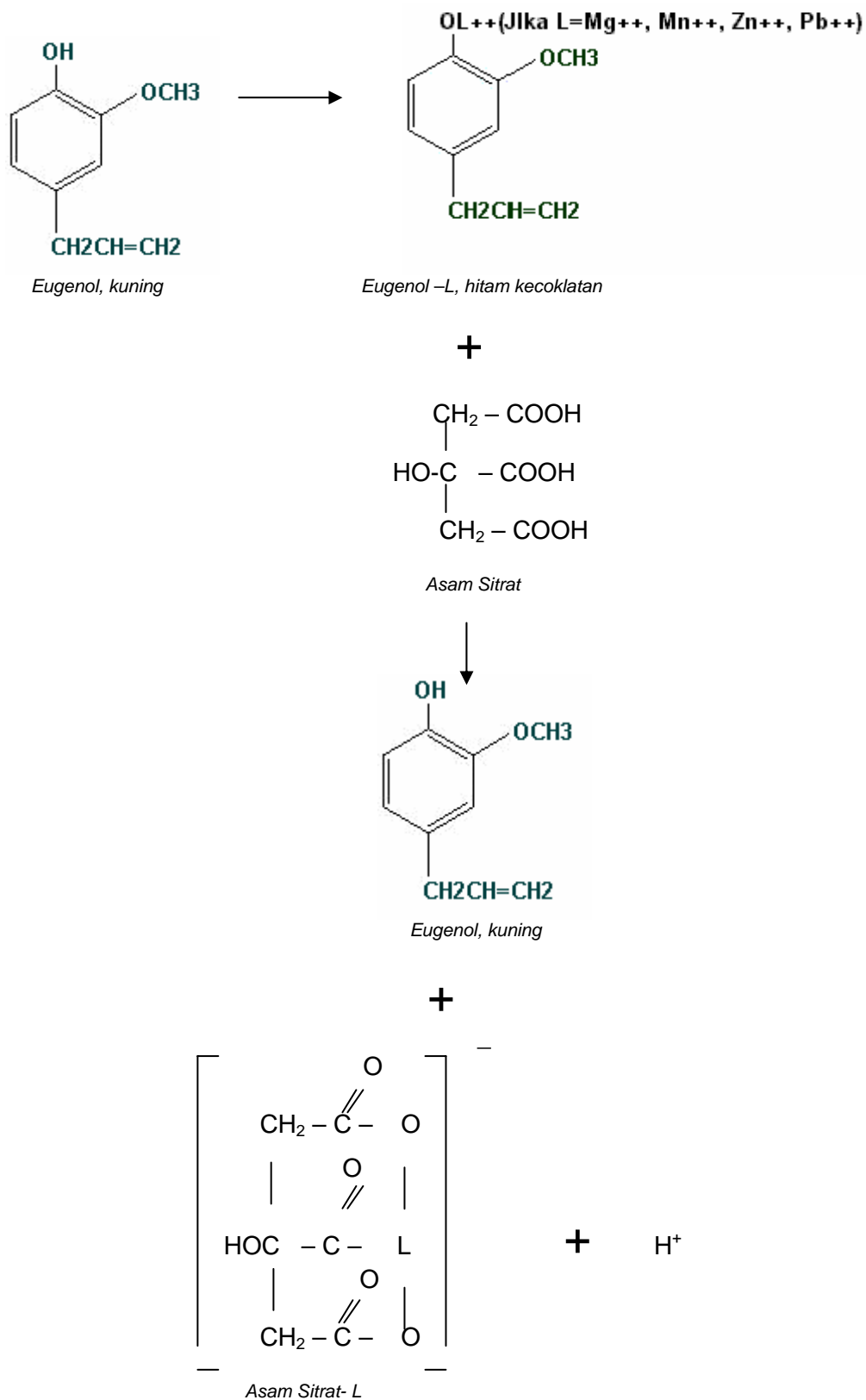
Gambar 6. Rumus bangun  $\beta$ -kariofilen

Dari beberapa parameter yang telah dikaji, maka dicoba diungkap mekanisme proses pengkelatan yang terjadi pada pemucatan minyak daun cengkeh, seperti terlihat pada Gambar 7 dan 8. Dari Gambar 7 dan 8 dapat dilihat bahwa eugenol murni yang berwarna kuning (Sastrohamidjojo, 2002) dapat mengikat logam L menjadi eugenol-L dengan posisi logam L terikat pada posisi gugus OH (Holde, 1985) sehingga gugus OH dari eugenol berubah menjadi OL. Dengan adanya kompleks eugenol-L maka minyak berwarna hitam kecoklatan. Timbulnya warna hitam kecoklatan pada minyak daun cengkeh merupakan warna gabungan dari kompleks eugenol-Fe, eugenol-Mg, eugenol-Mn, eugenol-Zn dan eugenol-Pb (sesuai dengan hasil analisis dengan AAS, bahwa pengotor minyak daun cengkeh yaitu Fe, Mg, Mn, Zn dan Pb). Logam Fe diketahui merupakan penyebab warna coklat atau ungu jika berhubungan dengan minyak daun cengkeh (EOA, 1975), dan menghasilkan warna kuning oranye dalam suatu cairan (Wittmann, 1979), dan merubah warna cairan dari kuning menjadi merah (Nakanishi *et al.*, 2002). Logam Mn mempunyai kemampuan untuk membentuk warna merah anggur (Jingxuan *et al.*, 1982), hijau (Dardenne *et al.*, 1999). Logam Mg mempunyai kemampuan membentuk warna biru (Sigh dan Majumdar, 1997). Pb merupakan logam berwarna coklat kehitaman (Darmono, 1995). Zn dapat menimbulkan warna karat (Muller *et al.*, 1997). Dengan demikian maka gabungan dari kemungkinan warna yang dapat ditimbulkan dari logam-logam tersebut, maka warna yang dihasilkan dari kompleks eugenol-logam menjadi hitam kecoklatan.

Selanjutnya setelah dilakukan penambahan senyawa pengkelat asam sitrat, maka logam L yang terikat pada eugenol tersebut lepas dan diikat asam sitrat (Abrahamson *et al.*, 1994; Muller *et al.*, 1997; Ramakrisna dan Seneratyapa, 1977) sehingga terbentuk kompleks L-asam sitrat (Muller *et al.*, 1997).

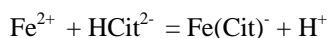


Gambar 7. Mekanisme proses pengkelatan logam  $L^{+++}$  ( $Fe^{+++}$ ) minyak daun cengkeh dengan asam sitrat.

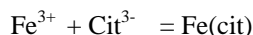


Gambar 7. Mekanisme proses pengkelatan logam  $L^{++}$  ( $\text{Mg}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Zn}^{++}, \text{Pb}^{++}$ ) minyak daun cengkeh dengan asam sitrat.

Sesuai dengan hasil penelitian Chu dan Wan (1993), maka mekanisme pengkelatan asam sitrat terhadap logam Fe(II) adalah sebagai berikut :



Sedangkan mekanisme pengkelatan terhadap logam bervalensi tiga, misalnya Fe (III), adalah sebagai berikut :



Mekanisme pengkelatan asam sitrat terhadap logam Mg, Mn, Zn dan Pb dapat mengacu pada mekanisme pengkelatan di atas. Dengan lepasnya logam L maka eugenol kembali murni tanpa ada ikatan dengan logam lagi, sehingga warna minyak jernih dan kuning (Sastrohamidjojo, 2002).

Mekanisme di atas ditunjang oleh hasil analisis kadar logam sebelum dan setelah pengkelatan, seperti terlihat pada Tabel 2. Dari tabel 2 terlihat bahwa dengan proses pengkelatan menggunakan asam sitrat 0.6 %, terjadi penurunan logam Mg (40.7%) Fe (50.1%), Mn (24.1%), Zn (100%) dan Pb (100%). Hasil penelitian tersebut sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya.

Tabel 2 Kadar logam minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %

Nama logam	Sebelum pengkelatan	Setelah pengkelatan
Mg (ppm)	590	350
Fe (ppm)	240	121
Mn (ppm)	29	22
Pb (ppm)	10	tt
Zn (ppm)	2	tt

Keterangan : tt = tidak terdeteksi

Dengan proses pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %, terjadi peningkatan kejernihan yang sangat signifikan, yaitu dari 4.5 menjadi 96.4 %. Ini berarti bahwa dengan proses pengkelatan, maka pada panjang gelombang tertentu, semakin banyak cahaya yang dapat diteruskan. Kemampuan untuk meneruskan cahaya yang semakin besar ini selain disebabkan oleh penurunan logam.

Tabel 3. Warna minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %

Parameter	Sebelum pengkelatan	Setelah pengkelatan
Visual	Hitam kecoklatan	Kuning
Kecerahan	18.83	50.31
Kemerahan	3.77	7.37
Kekuningan	2.47	44.72

Dengan berkurangnya logam dalam minyak maka dihasilkan eugenol murni yang kuning (Sastrohamidjojo, 2002) dengan perubahan warna kuning yang signifikan (terlihat pada Gambar 6) dengan nilai pengukuran yaitu dari 2.47 menjadi 44.72 (metoda L\*A\*B\* skala 0-60 kuning), seperti terlihat pada Tabel 3.



Gambar 8. Penampilan minyak daun cengkeh sebelum dan setelah pengkelatan

Perubahan warna tersebut terjadi karena penurunan kadar eugenol-L berwarna gelap dan kenaikan konsentrasi eugenol dalam minyak daun cengkeh, seperti terlihat pada sifat fisikokimia minyak di Tabel 4. Eugenol murni berwarna kuning (Sastrohamidjojo, 2002), sehingga dengan kenaikan eugenol murni maka warna semakin kuning.

Tabel 4. Sifat fisikokimia minyak sebelum dan setelah pengkelatan dengan asam sitrat 0.6 %

Parameter	Sebelum pengkelatan	Setelah pengkelatan
Bobot jenis, pada 20°C	1,0282	1,0336
Indeks bias, pada 20°C	1,5284	1,5294
Putaran optik	Tidak terukur	-1°48'
Kadar eugenol (%)	80	1:1,
Kelarutan dalam etanol 70 %	1:1,5, seterusnya larut	seterusnya larut

## KESIMPULAN

### Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa mekanisme pengkelatan asam sitrat sebagai berikut : setelah dilakukan penambahan senyawa pengkelat asam sitrat, maka logam yang terikat pada eugenol ter-

sebut lepas dan diikat asam sitrat sehingga terbentuk kompleks logam-asam sitrat. Dengan lepasnya logam maka diperoleh kembali eugenol bebas (tanpa berikatan ikatan dengan logam), sehingga warna minyak jernih dan kuning

### Saran

Logam yang dominan terdapat dalam minyak daun cengkeh adalah  $\text{Fe}^{+++}$  (valensi  $3^{+++}$ ) dan  $\text{Mg}^{++}$  (valensi  $2^{++}$ ), sehingga perlu diteliti penggunaan kombinasi senyawa pengkelat untuk valensi  $3^{+++}$  dan valensi  $2^{++}$ , misalnya kombinasi asam sitrat-asam tartarat atau asam sitrat-asam oksalat.

### DAFTAR PUSTAKA

- Abrahamson HB, Rezvani AB, Brushmiller JG. 1994. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorg Chem Acta* 226:117-127.
- Brahmana HR. 1991. Pengaruh penambahan minyak kruing dan besi oksida terhadap mutu minyak nilam (patchouli oil). *Komunikasi Penelitian* 3(4):330-341
- Chen YX *et al.* 2003. The role of citric acid on the phytoremediation of heavy metal contaminated soil. *Chemosphere* 50:807-811.
- Chu CM, Wan CC. 1993. Effect of citric acid as a chelating agent on anodic behaviour of pure iron with potentiostatic polarization and cyclic voltammetry methods. *Material Chem and Phys*, 33: 189-196.
- Dardenne K, Vivien D dan Huguenin D. 1999. Color of Mn (IV) substituted apatites  $\text{A}_{10}(\text{B},\text{Mn})_4\text{F}_2$ , A=Ba,Sr,Ca; B=P,V. *J Solid State Chem* 146:464-472.
- Darmono. 1995. *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia
- Demir F, Donmez B, Colak S. 2003. Leaching kinetics of magnesite in citric acid solutions. *J Chem Engineering Jpn.* 36 (6):683-688
- Ekhholm P, Virkki L, Ylinen M, Johanson L. 2003. The effect of phytic acid and some natural chelating agents on solubility of mineral elements in oat bran. *Food Chem* 80: 165-170.
- [EOA] Essential Oil Association of USA. 1975. *EOA Specifications and standards*. New York: EOA
- Hirokawa T *et al.* 1994. Study of isotachophoretic separation behaviour of metal cations by means of particle-induced X-ray emission VI. Selective separation of twenty metal cation using tartaric acid as a complexing agent. *J Chromatogr* 663: 245-254.
- Holde KEV. 1985. *Physical Biochemistry*. New York: Prentice-Hall, Inc.
- Jingxuan W, Siuwen Y, Qing G. 1982. Effect of transition metal ions  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  on the color of mixed Pr-Nd glasses. *Journal of Non Crystalline Solids* 52: 447-454.
- Marshall WE, Wartelle LH, Boler E, Johns MM, Toles CA. 1999. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Tech* 69:263-268.
- Marwati, T., M.S. Rusli, E. Noor dan E. Mulyono. 2005. Peningkatan mutu minyak daun cengkeh melalui proses pemurnian. *Jurnal Penelitian Pascapanen Pertanian*. 2 (2).
- Muller B, Klager W, Kubitzki G. 1997. Metal chelates of citric acid as corrosion inhibitors for zinc pigment. *Corrosion Sci* 39 (8):1481-1485.
- Nakanishi C, Saorilkeka, Isobe T, Senna M. 2002. Silica-(Fe(bpy) $_3$ ) $^{2+}$  composite particle with photoresponsive change of color and magnetic property. *Materials Res Bull* 37(4): 647-651.
- Oscan A S, Ozcan A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J Colloid Interface Sci* 276: 39-46.
- Pahlesson AB. 1989. Toxicity of Heavy Metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to Vascular Plants. *Water, Air, and Soil Pollutan* 2:3-4.
- Payne. 1964. *Organic Coating Technology*. New York :J Wiley.
- Ramakrishna RS, Seneratyapa DATA. 1977. An investigation of the interaction between Fe (III) and Ti (IV) in dilute  $\text{HCL}_4$  and in the presence of malic and citric acids. *J. inorg. Nucl. Chem.* 39:333-338.
- Rossi M, Gianazza M, Alamprese C, Stanga F. 2001. The effect of bleaching and physical refining on color and minor components of palm oil. *JAOCs* 78(10):1051-1055
- Rossi M, Gianazza M, Alamprese C, Stanga F. 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chem* 82 : 291-296
- Rusli, S. 1991. Pemurnian peningkatan mutu minyak nilam dan daun cengkeh. Di dalam : *Prosiding Pengembangan Tanaman Atsiri di Sumatra*; Bukittinggi, 4 Agustus 1991. Bogor : Balai Penelitian Tanaman Rempah dan Obat. hlm 89-96.
- Sastrohamidjojo, H. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. FMIPA, UGM. Yogyakarta.
- Singh AK, Majumdar N. 1997. Role of metal cation in color transition and hydrolysis of the chromophores of retinal-binding photoreceptor proteins. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 39: 140-145.
- Wittmann GTW. 1979. *Toxic Metals*. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer, New York.