

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pengharum Ruangan

Pengharum adalah campuran dari zat pewangi yang dilarutkan dalam pelarut yang sesuai. Zat pewangi tersebut dapat berasal dari minyak atsiri atau dibuat secara sintesis. Pengharum memegang peranan penting dalam kehidupan manusia, karena dapat memberikan kesenangan hidup, mempengaruhi kejiwaan dan syaraf serta mewangi bahan yang tidak berbau wangi. Disamping itu pengharum berfungsi sebagai obat-obatan, misalnya sebagai obat penenang, demam dan sebagai bahan penolong dalam industri (Ketaren, 1985).

Gel pengharum ruangan akan mempunyai sineresis yang rendah dan kekuatan gel yang tinggi jika komponen pembentuk gel dan zat pembawa saling mendukung untuk menghasilkan sifat fisik yang baik.

Pemakaian parfum yang mengandung senyawa organik/*volatile organic compounds* (VOCs) yang berlebihan dalam gel pengharum ruangan tidak diperbolehkan karena membahayakan kesehatan. Hal tersebut sesuai dengan peraturan EPA (*Environmental Protection Agency*), bahwa pemakaian maksimal VOCs dalam pengharum ruangan adalah 3% sedangkan kenyataannya penggunaan senyawa tersebut 17 selalu melebihi 3% sehingga para ahli parfum dan ahli kimia berusaha membuat formulasi gel dari pelarut air (Anggarwal *et al*, 1998).

2.1.1 Jenis-jenis pengharum ruangan dan zat yang dikandung

Dipasaran ada berbagai jenis pengharum ada yang padat (biasanya pewangi yang diperuntukkan untuk toilet dan lemari), ada yang cair, gel, dan ada juga yang semprot. Sementara penggunaannya ada yang dileakkan begitu saja, ditempatkan dibibir AC dan kipas angin. Zat pewangi yang beredar dipasaran, yakni yang berbahan dasar air dan berbahan dasar minyak. Pewangi berbahan dasar air umumnya memiliki kestabilan aroma (wangi) relative singkat (sekitar 3-5 jam). Itulah mengapa pewangi berbahan dasar air relatif lebih aman bagi kesehatan dibandingkan pewangi berbahan dasar minyak. Memang, pewangi berbahan dasar

minyak lebih tahan lama sehingga harga jualnya bisa lebih mahal. Pewangi jenis ini biasanya menggunakan beberapa bahan pelarut/cairan pembawa, diantaranya *isoparafin, diethyl phthalate* atau campurannya. Sementara jenis pewangi yang disemprotkan umumnya mengandung *iso-butene, n-butane, propane* dan campurannya. Untuk bentuk gel disertai kandungan bahan gum. Adapun zat aktif aroma bentuk ini umumnya berupa campuran zat pewangi, seperti *limone, benzyl asetat, linalool*.

2.1.2 Gel Pengharum Ruangan

Gel pengharum ruangan adalah pengharum ruangan yang berbentuk gel yang mengandung bahan pewangi. Saat ini dipasaran, Produk Pengharum ruangan berbentuk gel sangat bervariasi dalam hal aroma, bahan aktif maupun kemasannya. Dengan kemasan yang kecil dan penyimpanan yang mudah menjadikan pengharum berbentuk gel ini lebih praktis dibandingkan dengan pengharum ruangan berbentuk cair yang penggunaannya harus dengan penyemprotan (Poerwadi, *et al*, 2013). Pengharum berbentuk gel biasanya diletakkan dengan cara digantung atau diletakkan disuatu tempat. Pengharum ruangan terdiri dari dua bahan dasar yaitu, pewangi dan pelarut. Pelarut ada dua jenis yaitu air dan minyak. Biasanya pengharum yang menggunakan bahan dasar minyak dibuat dalam bentuk padat dan cair, sedangkan pengharum berbahan dasar air dibuat dalam bentuk gel. Pengharum ruangan berbentuk gel memiliki kestabilan aroma yang relatif singkat, namun mudah terurai sehingga aman terhadap lingkungan, sedangkan bentuk semprot biasanya menggunakan bahan kimia seperti *isobutene, n-butane, propane* atau campurannya (Sinurat, 2009).

Pengharum ruangan dalam bentuk sediaan gel dalam penggunaannya lebih praktis dan mudah dibandingkan dengan pengharum ruangan dalam bentuk cair karena harus disemprot ke ruangan terlebih dahulu. Selain itu, pengharum ruangan dalam bentuk sediaan gel ini lebih mudah dalam hal penyimpanan dan pengemasannya (Rahmaisni, 2011).

Pengharum dideskripsikan dengan perumpamaan musik yang memiliki tiga "notes/notes" yang membentuk harmoni wangian. Masing-masing *note* tercium

seiring waktu dengan dimulai dari impresi pertama dari *top note* diikuti oleh *middle note* yang telah mendalam dan *base note* yang sedikit demi sedikit muncul diakhir. *Note-note* ini dibuat dengan seteliti mungkin berdasarkan pengetahuan proses evaporasi dari wangi-wangian. Dibawah ini adalah penjelaran dari masing-masing *notes*.

1. *Top Notes*, Wangi yang langsung tercium ketika parfum disemprotkan. *Top Notes* mengandung molekul yang ringan dan kecil yang dapat berevaporasi cepat. *Top Note* membentuk impresi pertama dari parfum. Minyak lemon adalah salah satu minyak atsiri yang termasuk *top notes*
2. *Middle notes*, wangi yang muncul setelah *top notes* mulai memudar. *Middle note* mengandung "ini" dari parfum dan juga bertindak sebagai topeng bagi *base note* yang sering kali tidak tercium enak pada pertama kalinya, namun menjadi enak seiring waktu. *Notes* ini juga disebut *heart note*. Minyak atsiri yang termasuk dalam kategori *middle notes* adalah minyak lavender, minyak sereh wangi, dan minyak kenanga.
3. *Base notes*, wangi dari sebuah parfum yang muncul seiring memudarnya *middle notes*. *Base* dan *middle notes* adalah tema wangian utama dari sebuah parfum. *Base notes* memberikan kedalaman yang solid dari parfum. Kandungan dari *notes* ini biasanya kaya dan dalam, dan tidak tercium setidaknya sampai 30 menit pemakaian. Wangi *top* dan *middle notes* terpengaruhi oleh wangi dari *base notes*. Minyak nilam termasuk dalam kategori *base note* (Sabini, 2006).

2.1.3 Zat Kimia yang tidak boleh ada dalam pengharum ruangan

Pada prinsipnya semua zat pewangi beresiko terhadap kesehatan, terutama pada mereka yang berada pada kondisi rentan, seperti ibu hamil, bayi dan anak-anak, ataupun orang yang sangat sensitive terhadap zat-zat pewangi. Sekitar 80% zat pewangi belum teruji keamanannya terhadap manusia. Adapun pewangi yang sudah dilarang *The International Fragrance Association (IFRA)* diantaranya pewangi yang mengandung *musk ambree*, *geranyl nitrile*, dan *7 nethyl coumarin*. Sedangkan yang

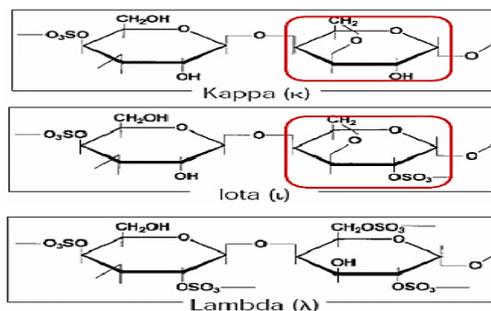
berbentuk gel dilarang bila mengandung zat-zat pengawet yang berbahaya bagi kesehatan, seperti *formaldehid* dan *methyl-chloroisothiozilimone* (Viktor,2008)

2.2 Bahan dasar untuk pembentuk Gel

2.2.1 Karagenan

Karagenan adalah bahan yang diperoleh dari hasil ekstraksi rumput laut merah jenis *eucheuma cottoni* atau yang sekarang dikenal dengan nama *kappa alavrezzi* dengan menggunakan air panas (*hot water*) atau larutan alkali pada suhu tinggi(85-90°C). Karagenan merupakan salah satu komoditi hasil laut yang memiliki nilai ekonomis tinggi karena banyak digunakan dalam berbagai bidang seperti industri pangan maupun non pangan.

Karagenan adalah polisakarida linier yang tersusun atas unit-unit galaktosa dan 3,6-anhidrogalaktosa dengan ikatan glikosidik $\alpha(1.3)$ dan $\beta(1.4)$ secara bergantian. Karagenan dapat dibedakan menjadi tiga jenis,yaitu karagenan jenis kappa, iota, dan lambda. Struktur kimia ketiga jenis karagenan tersebut disajikan pada gambar 2.1.



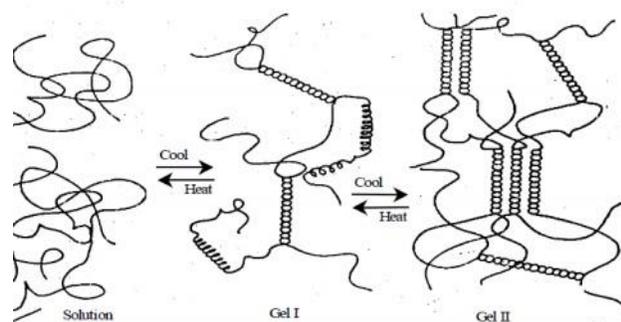
Gambar 2.1. Struktur kimia kappa,iota dan lambda karagenan (Bubnis, 2000)

Gugus molekul yang diberi lingkaran merah merupakan gugus 3,6-anhidrogalakosa, sedangkan gugus molekul yang tidak diberi lingkaran merah adalah gugus galaktosa. Jenis *kappa karagenan* adalah yang terbanyak digunakan sebagai komponen penstabil,pembentuk gel, pengental dan binder. Karagenenan memiliki karaktersitik membentukk gel yang kuat (*rigid*) yang digunakan sebagai bahan pengental,pengemulsi dan pembenuk gel sehingga dapat dijadikan sebagai bahan baku untuk berbagai keperluan industri seperti industri pangan, farmasi, kosmetik, serta industri lainnya yang menggunakan rumput laut sebagai bahan baku. Karagenan

yang dijadikan sebagai bahan pembuat gel pengharum ruangan berfungsi melepaskan minyak arom secara perlahan atau *slow release* (Hargreaves, 2003).

Fardiaz,(1989) mengemukakan bahwa pembentukan gel adalah suatu fenomena penggabungan atau pengikatan silang rantai-rantai polimer sehingga terbentuk suatu jala tiga dimensi bersambung. Selanjutnya jala tersebut menangkap atau mengimobilisasikan air di dalamnya dan membentuk struktur yang kuat dan kaku. Sifat pembentukan gel ini beragam dari suatu jenis hidrokoloid ke jenis lainnya tergantung pada jenisnya. Gel mempunyai sifat seperti padatan, khususnya sifat elastik dan kekakuan.

Kappa karagenan dan iota karagenan merupakan fraksi yang mampu membentuk gel dalam air dan bersifat *reversible* yaitu meleleh jika dipanaskan dan membentuk gel kembali jika didinginkan. Proses pemanasan dengan suhu yang lebih tinggi dari suhu pembentukan gel akan mengakibatkan polimer karagenan dalam larutan menjadi *random coil* (acak). Bila suhu diturunkan, maka polimer akan membentuk struktur *double helix* (pilinan ganda) dan apabila penurunan suhu terus dilanjutkan polimer- polimer ini akan terikat silang secara kuat dan dengan makin bertambahnya bentuk 12 heliks akan terbentuk agregat yang bertanggung jawab terhadap terbentuknya gel yang kuat (Glicksman, 1983). Jika diteruskan, ada kemungkinan proses pembentukan agregat terus terjadi dan gel akan mengerut sambil melepaskan air. Proses terakhir ini disebut sineresis (Fardiaz, 1989). Mekanisme pembentukan gel karagenan dapat dilihat pada gambar 2.2



Gambar 2.2 Mekanisme Pembentukan Gel Karagenan (Glicksman, 1983)

Kemampuan pembentukan gel pada kappa-karagenan dan iota-karagenan terjadi pada saat larutan panas yang dibiarkan menjadi dingin karena mengandung gugus 3,6- anhidroglaktosa. Adanya perbedaan jumlah, tipe dan posisi gugus sulfat akan mempengaruhi proses pembentukan gel. Kappa-karagenan dan iota-karagenan akan membentuk gel hanya dengan adanya kation-kation tertentu seperti K^+ , Rb^+ dan Cs^+ . Kappa-karagenan sensitif terhadap ion kalium dan membentuk gel kuat dengan adanya garam kalium, sedangkan iota karagenan akan membentuk gel yang kuat dan stabil bila ada ion Ca^{2+} , akan tetapi lambda karagenan tidak dapat membentuk gel (Glicksman, 1969). Potensi membentuk gel dan viskositas larutan karagenan akan menurun dengan menurunnya pH, karena ion H^+ membantu proses hidrolisis ikatan glikosidik pada molekul karagenan.

Gel dari karagenan berfungsi sebagai pengemulsi minyak pengharum pada bahan *hidrofobik*. Karagenan yang dijadikan bahan pembuat gel pengharum ruangan berfungsi melepaskan minyak aroma secara perlahan (*slow release*) (Hargreaves ,2003). Pada produk pengharum ruangan berbentuk gel dibuat dengan menggunakan karagenan yang dikombinasikan dengan gum jenis lain serta garam pembentuk gel (hingga 2.5% b/b dari gum). Kombinasi tersebut mengikat minyak pengharum sehingga pelepasan terjadi secara bersamaan dari permukaan gel hingga gel mongering.

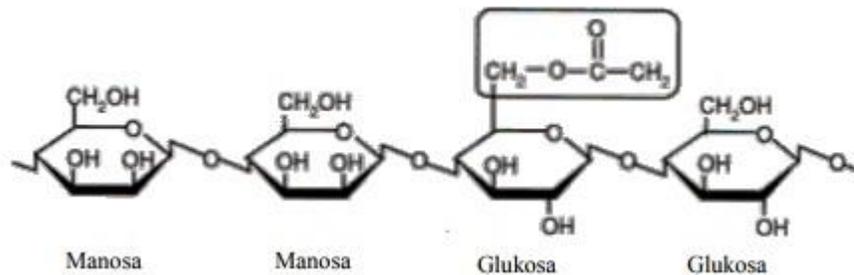
Pada produk gel pengharum ruangan dibuat menggunakan karagenan yang dikombinasikan dengan gum jenis lain dan garam pembentuk gel hingga konsentrasi 2,5 % dari bobot gum. Kombinasi tersebut dapat mengikat minyak pengharum sehingga pelepasan terjadi secara bersamaan dari permukaan gel hingga gel mongering. Kombinasi karagenan dengan jenis hidrokoloid lain dapat menghasilkan *matriks* gel pengharum ruang secara optimal. Jumlah karagenan yang digunakan berkisar 0,01-0,05% pada industri farmasi, karagenan digunakan sebagai bahan pengental, emulsi dan penstabil pada proses pembuatan pasta gigi, obat-obatan, minyak mineral dan lain lain. Selain itu, karagenan juga digunakan dalam industri tekstil, cat, dan keramik. Industri pasta gigi merupakan industri terbesar di Indonesia yang menggunakan karagenan, hal ini dikarenakan kemampuan karagenan sebagai pengel

dalam pasta gigi untuk mengikat air secara efektif dan membentuk gel yang lunak yang sangat stabil terhadap degradasi enzimatik (Kiswanti, 2009).

2.2.2 Glukomanan

Glukomanan adalah salah satu komponen kimia terpenting yang terdapat dalam umbi *Amorphophallus*. *Amorphophallus* termasuk ke dalam kelas *Magnoliophyta*, suku *Alismatales*, dan famili *Araceae*. Glukomanan merupakan senyawa yang banyak terkandung dalam tepung glukomanan yakni mencapai 70 – 90%. Tepung glukomanan dapat digunakan sebagai bahan pengental, bahan pembentuk gel, dan pengikat air (Kiswanti, 2009). Sama halnya dengan karagenan, glukomanan merupakan hidrokoloid yang diperoleh dari hasil ekstraksi. Penyebaran tanaman *Amorphophallus* lebih banyak di daerah Asia seperti Timur Tengah, Jepang, dan Asia Tenggara. Beberapa spesies yang tumbuh di daerah tersebut yaitu *Amorphophallus* konjak *K Koch*, *A. rivierii*, *A. bulbifer*, dan *A. Oncophyllus*. Jenis *Amorphophallus* juga banyak dikembangkan di Indonesia diantaranya adalah *iles-iles/porang* (*A. muelleri* Blume) dan *suweg* (*A. paeoniifolis*) (Takigami, 2000). Menurut Harijati, (2009) berdasarkan pengukuran kandungan glukomanan, didapatkan bahwa *Amorphophallus muelleri* mempunyai kandungan glukomanan lebih tinggi dibandingkan yang lainnya. Menurut Harsojuwono (2005), dari hasil survai kawasan *iles-iles* di Jawa Timur, *iles-iles* tersebar luas di daerah hutan jati Nganjuk, Ngawi, Bojonegoro, dan Madiun dengan luas areal masing-masing 55,000 Ha, 4,000 Ha, 60,000 Ha, dan 75,000 Ha. Kapasitas produksi *iles-iles* yang telah dibudidayakan mencapai 8 ton/Ha dengan harga jual mencapai Rp 800.-/kg. Tepung *iles-iles* mengalami peningkatan permintaan di beberapa negara terutama Jepang, Taiwan, dan Eropa Barat. Glukomanan termasuk polisakarida dari jenis hemiselulosa yang memiliki ikatan rantai utama glukosa dan manosa dalam ikatan β -1,4 serta mengandung gugus asetil. Glukomanan mengandung 60 % D-mannosa dan 40 % D-glukosa. Glukomanan memiliki bobot molekul relatif tinggi, yaitu sebesar 200,000 – 2,000,000 Dalton dengan ukuran antara 0.5 – 2 mm, yaitu 10 – 20 kali lebih besar dari sel pati (Mikonen, 2009). *Konjak glukomanan* adalah polimer yang larut dalam air dan dapat menyerap 100 kali dari volumenya sendiri dalam air. Larutan yang

terbentuk merupakan larutan pseudoplastik. Viskositas konjak lebih tinggi daripada bahan pengental alami lainnya dan stabil terhadap asam, tidak ada pengendapan walaupun pH diturunkan dibawah 3.3. Larutan konjak tahan terhadap garam walaupun pada konsentrasi tinggi (Widjanarko, 2008). Struktur kimia glukomanan dapat dilihat pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Struktur kimia glukomanan (Johnson, 2002)

Bobot molekul yang relatif tinggi membuat glukomanan memiliki karakteristik antara selulosa dan galaktomanan, yaitu dapat mengkristal dan membentuk struktur serat-serat halus. Keadaan tersebut menyebabkan glukomanan dapat dimanfaatkan lebih luas dibandingkan selulosa dan galaktomanan. Menurut Departemen pertanian (2010), senyawa glukomanan mempunyai sifat-sifat khas sebagai berikut:

1. Larut dalam air, glukomanan dapat larut dalam air dingin dan membentuk larutan yang sangat kental. Tetapi, bila larutan kental tersebut dipanaskan sampai menjadi gel, maka glukomanan tidak dapat larut kembali di dalam air.
2. Membentuk gel, karena glukomanan dapat membentuk larutan yang sangat kental di dalam air. Dengan penambahan air kapur glukomanan dapat membentuk gel, dimana gel yang terbentuk mempunyai sifat khas dan tidak mudah rusak.
3. Merekat, glukomanan mempunyai sifat merekat yang kuat di dalam air, Namun dengan penambahan asam asetat sifat merekat tersebut akan hilang.

Dengan sifat tersebut diperoleh beberapa manfaat dari glukomanan antara lain:

1. Bahan lem yang daya rekatnya terbaik dan kedap air.
2. Campuran bahan dalam industri kertas agar kertas cukup kuat dan lemas.
3. Pengganti kanji dalam industri pertekstilan sehingga kain katun, linen, wol dan kain- kain dari bahan imitasi lebih mengkilap.
4. Pengganti media tumbuh mikroba ataupun sebagai detektor mikroba alami yang mampu menyediakan unsur karbon bagi mikroba.
5. Pengganti selulosa yang digunakan dalam industri perfilman seperti isolator listrik, persenjataan perang dan bahan peledak, alat-alat dalam pesawat terbang, serta parasut para penerjun payung.
6. Penjernih dan massa pengikat pada industri minuman, pabrik gula dan pertambangan batubara. Partikel batubara yang terlarut dalam air dapat dengan mudah terikat oleh glukomanan sehingga airnya dapat dimanfaatkan kembali.
7. Pengikat formula tablet, pengental sirup obat, pembungkus dan etiket kedap air, penghancur (*disintegrator*) tablet, dan pembuat suppositoria pada industri farmasi.
8. Bahan pembuatan konyaku (sejenis tahu), shirataki (sejenis mie) dan lain-lain yang sangat digemari oleh masyarakat Jepang pada industri makanan/pangan.
9. Bahan imitasi yang memiliki sifat lebih baik dari amilum dengan harga lebih murah.
10. Bahan kedap air. Dibuat dengan mencampur larutan glukomanan dengan gliserin/natrium hidroksida.
11. Untuk menjernihkan air dan memurnikan bagian-bagian koloid yang terapung dalam industri bir, gula, minyak, dan serat.
12. Dalam industri kosmetika dan pengobatan untuk menjaga dan memulihkan kembali kelancaran peredaran darah dan mencegah naiknya kadar kolesterol dalam darah, menurunkan tekanan darah tinggi dan mengobati kencing manis serta meningkatkan kesegaran dan kehalusan kulit.
13. Bahan plastik *biodegradable*, *edible film/coat*, dan serat nano. Teknologi ini sedang banyak dikembangkan saat ini.

Sebagai bahan pembentuk gel, glukomanan memiliki kemampuan yang unik untuk membentuk gel yang *reversible* dan *irreversible* pada kondisi yang berbeda. Gel *reversible* terbentuk jika glukomanan dikombinasikan dengan hidrokoloid lain seperti karagenan atau xanthan gum. Gel *irreversible* didapat dari gel glukomanan yang terbentuk pada kondisi basa. Konsentrasi kritis terendah *konjak glukomanan* yang dibutuhkan untuk membentuk gel adalah 0,5% (Takigami, 2000). Pencampuran glukomanan dengan karagenan dapat membentuk gel dengan interaksi yang sinergis. Sinergisme tersebut akan menghasilkan gel dengan tekstur yang lebih elastis sehingga memungkinkan penggunaan untuk berbagai kepentingan fungsional yang lebih besar serta tekstur untuk formulasi (Bubnis, 2000).

Glukomanan memiliki efek sinergis terhadap karagenan karena keduanya sama-sama memiliki kemampuan mengikat air yang kuat, sehingga pengupuan zat cair dalam gel akan dihambat dan nilai sinerensis yang dihasilkan akan semakin rendah. Dalam suatu penelitian yang dilakukan oleh Fitrah (2013), pada basis gel karagenan dengan konsentrasi 3%, 4%, dan 5% dengan masing-masing

Perbandingan 60 : 30, 70 : 30, dan 100 : 0. Basis gel dengan konsentrasi 3% pada perbandingan 60 : 40 merupakan basis gel terbaik yang ditunjukkan dengan nilai kekutan gel yang tinggi dan tekstur gel yang elastis, dan ditunjukkan nilai sinerensis yang rendah yaitu 0,806 %. Selain dapat menurunkan nilai sinerensis, glukomanan dalam karagenan dapat membuat gel menjadi elastis dan kuat, tujuan dibuat gel yang elastis dan kuat agar dalam proses pencetakan gel tidak rusak atau patah ketika dikeluarkan dari pencetak, atau dalam penyimpanan dan pendistribusian gel tidak mudah rusak (Fitrah, 2013).

2.2.3 Minyak Atsiri

Minyak atsiri (*volatile* atau *essencial oil*) didefinisikan sebagai campuran kompleks yang merupakan senyawa yang menguap bersama uap air. Sifat fisik terpenting dari minyak atsiri yaitu mudah menguap pada suhu kamar dan karena itu digunakan luas dalam parfum dan cenderung menguap. Ditinjau dari segi kimianya, minyak atsiri hanya mengandung dua golongan senyawa, yaitu *oleoptena* dan *stearoptena*. *Oleoptena* adalah bagian hidrokarbon didalam minyak atsiri dan

berwujud cairan. Umumnya senyawa *oleoptena* terdiri dari senyawa *monoterpen*, sedangkan *stearoptena* adalah senyawa hidrokarbon yang teroksidasi 17 yang umumnya berwujud padat. *Stearoptena* terdiri atas susunan oksigen dan terpen. Hampir semua minyak atsiri mengandung campuran senyawa kimia dan biasanya campuran senyawa tersebut sangat kompleks. Senyawa organik yang terkandung dalam minyak atsiri adalah hidrokarbon, alkohol, oksida, ester, aldehida, dan eter (Ansel, 1985).

Minyak atsiri dapat dibagi menjadi dua kelompok. Pertama, minyak atsiri yang dengan mudah dapat dipisahkan menjadi komponen-komponen atau penyusun murninya, komponen-komponen ini dapat menjadi bahan dasar untuk diproses menjadi produk-produk lain, seperti minyak sereh, minyak daun cengkeh, minyak permai, dan terpentin. Kedua, minyak atsiri yang sukar dipisahkan menjadi komponen murninya, seperti minyak akar wangi, minyak akar wangi, dan minyak kenanga. Biasanya minyak atsiri tersebut langsung dapat digunakan tanpa diisolasi komponen-komponennya sebagai pewangi berbagai produk (Sastrohamidjojo, 2004).

Proses pengolahan untuk memproduksi minyak atsiri adalah sebagai berikut :

1. Proses Penyulingan

Penyulingan adalah salah satu cara untuk mendapatkan minyak atsiri dengan cara mendidihkan bahan baku yang dimaksudkan ke dalam ketel hingga terdapat uap yang diperlukan, atau dengan cara mengalirkan uap dari ketel pendidih air ke dalam ketel penyulingan. Penyulingan bertujuan untuk memisahkan zat-zat bertitik didih tinggi dari zat-zat yang tidak dapat menguap. Menurut Prawiropoetro dan Soekardjo, (1995) Secara umum ada 3 cara penyulingan minyak atsiri, yaitu :

A. Penyulingan dengan Air

Menyuling minyak atsiri dengan air merupakan cara tradisional yang sampai sekarang masih dilakukan terutama oleh petani. Prinsip kerjanya yaitu ketel penyulingan diisi air sampai volumenya hampir separuh, lalu dipanaskan. Sebelum air mendidih, bahan baku dimasukkan ke dalam ketel penyulingan dengan demikian penguapan air dan minyak atsiri berlangsung bersamaan. Cara penyulingan seperti ini disebut penyulingan langsung (*direct distillation*).

B. Penyulingan dengan Air dan Uap.

Penyulingan minyak atsiri dengan caraini sedikit lebih maju dan produksi minyaknya relative lebih baik. Prinsip kerja penyulingan ini yaitu ketel penyulingan diisi air sampai $\frac{3}{4}$ volume dari tempat air. Bahan baku diletakkan di atas sarangan sehingga tidak berhubungan langsung dengan air yang mendidih, tetapi akan berhubungan dengan uap air. Air yang menguap akan membawa partikel-partikel minyak atsiri dan dialirkan melalui pipa ke alat pendingin, sehingga terjadi pengembunan dan uap air yang bercampur minyak atsiri tersebut akan mencair kembali, selanjutnya dialirkan ke alat pemisah untuk memisahkan minyak atsiri dari air. Cara penyulingan seperti ini disebut penyulingan tidak langsung (*indirect distillation*).

C. Penyulingan langsung dengan uap

Penyulingan minyak atsiri secara langsung dengan uap memerlukan biaya yang cukup besar, walaupun memerlukan biaya yang besar, tetapi kualitas minyak atsiri yang dihasilkan memang jauh dari sempurna. Prinsip kerja penyulingan ini hampir sama dengan cara penyulingan dengan air dan uap (*indirect distillation*), tetapi antara ketel uap dan ketel penyulingan harus terpisah. Ketel uap yang berisi air dipanaskan, lalu uapnya dialirkan ke ketel penyulingan yang berisi bahan baku. Partikel-partikel minyak pada bahan baku terbawa sama uap dan dialirkan ke alat pendingin. Di dalam alat pendingin terjadi proses pengembunan, sehingga uap air yang bercampur minyak akan mengembun dan mencair kembali, selanjutnya di alirkan ke alat pemisah yang akan memisahkan minyak atsiri dari air.

D. Penyulingan langsung dengan uap

Penyulingan minyak atsiri secara langsung dengan uap memerlukan biaya yang cukup besar, walaupun memerlukan biaya yang besar, tetapi kualitas minyak atsiri yang dihasilkan memang jauh dari sempurna. Prinsip kerja penyulingan ini hampir sama dengan cara penyulingan dengan air dan uap (*indirect distillation*), tetapi antara ketel uap dan ketel penyulingan harus terpisah. Ketel uap yang berisi air dipanaskan, lalu uapnya dialirkan ke ketel penyulingan yang berisi bahan baku. Partikel-partikel minyak pada bahan baku terbawa sama uap dan dialirkan ke alat

pendingin. Di dalam alat pendingin terjadi proses pengembunan, sehingga uap air yang bercampur minyak akan mengembun dan mencair kembali, selanjutnya di alirkan ke alat pemisah yang akan memisahkan minyak atsiri dari air.

2. Proses Kempa, Peras, atau Pres

Prinsip dari proses kempa minyak atsiri adalah proses mekanik untuk memisahkan minyak atsiri dari bahan baku memakai metode tekan. Makin besar tekanan dan makin besar daya keluarannya minyak atsiri dari bahan baku memakai metode tekan. Makin besar tekanan dan makin besar daya keluarannya minyak atsiri dari dalam bahan baku, makin banyak pula produk yang dihasilkan. Proses kempa cocok untuk produk minyak atsiri yang akan rusak jika terkena air yang panas. Contohnya yaitu berbagai macam minyak jeruk, misalnya *Citrus*, Lemon, Orange, serta minyak atsiri dari buah anggur dan beberapa jenis buah yang lain.

3. Proses Enfleurage

Proses *enflurasi* adalah proses ekstraksi memakai pelarut tidak menguap yang dingin yaitu berupa lemak padat, cara ini telah dilakukan beberapa puluhan tahun yang lalu yaitu sebelum dikenal proses ekstraksi yang menggunakan pelarut menguap. Beberapa jenis minyak atsiri dapat rusak kalau diproduksi memakai proses distilasi, oleh sebab itu lalu digunakan proses Enfleurage. Proses Enfleurage cocok untuk jenis minyak atsiri yang mudah rusak oleh air dan suhu panas, terutama untuk minyak bunga. Enfleurage masih ada yang digunakan sampai sekarang meskipun sudah ditemukan proses ekstraksi memakai pelarut menguap, misalnya pada minyak bunga melati dan bunga *tuberose* (Sedap malam) masih diproduksi memakai enflurasi, karena mutunya lebih bagus bila dibandingkan ekstraksi dengan pelarut menguap, dan harganya lebih tinggi. Hal ini karena dua macam bunga tadi mempunyai keistimewaan, yaitu setelah dipetik biosintesis minyak masih dapat berlangsung terus. Keistimewaan tersebut tidak dimiliki oleh jenis bunga yang lain.

4. Proses Maserasi (Maseration)

Proses maserasi adalah proses ekstraksi dengan pelarut tidak menguap yang panas. Bedanya dengan enflurasi, maserasi dipakai untuk jenis bunga yang setelah dipetik tidak berlangsung lagi biosintesis minyak atsiri, antara lain bunga

mawar, jeruk, acasia, dan mimosa. Pada waktu itu dipilih proses maserasi, karena enflorasi akan memakan waktu yang sangat lama dan pekerjaannya dapat sulit sekali sesudah ditemukan proses ekstraksi dengan pelarut menguap, proses maserasi untuk minyak atsiri, jarang sekali yang menggunakan.

5. Proses Ekstraksi dengan pelarut menguap

Proses ekstraksi dengan pelarut menguap merupakan teknologi paling akhir sampai sekarang untuk pembuatan minyak atsiri tertentu dengan prinsip melarutkan dan menariknya keluar dari bahan baku. Hampir semua jenis minyak atsiri bersifat tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik. Proses ekstraksi yang menggunakan pelarut menguap tersebut dirintis oleh Roliquet pada tahun 1835, untuk minyak atsiri dari bunga melati menggunakan pelarut eter. Pada tahun 1856, Million mencoba ekstraksi menggunakan macam-macam pelarut seperti eter, kloroform, arang belerang dan sebagainya. Baru pada tahun 1874, Hirzak menyarankan penggunaan jenis pelarut eter petroleum yang agak murah.

Beberapa jenis pelarut menguap yang dapat dipakai dan yang tidak boleh dipakai, adalah sebagai berikut:

Pertama, Pelarut menguap yang paling banyak dipakai untuk ekstraksi minyak atsiri karena murah, dan dibuat sendiri, termasuk oleh industri kecil adalah jenis petroleum eter.

Kedua, Pelarut menguap yang paling baik untuk ekstraksi minyak atsiri adalah eter tetapi harganya amat mahal.

Ketiga, Alkohol murni yang encer dapat digunakan untuk ekstraksi bahan baku yang kering misalnya daun, kulit batang, akar dan lain-lain.

Keempat, Alkohol tidak dapat untuk ekstraksi bahan baku yang basah, karena dapat tercampur dengan air dari bahan sehingga makin encer, juga dapat melarutkan senyawa lain.

Kelima, Bensol juga dapat digunakan sebagai pelarut menguap untuk ekstraksi, tetapi warna minyak menjadi gelap dan kurang menarik.

Keenam, Karbon dioksida atau karbon tetraklorida tidak boleh dipakai, karena aroma produk dapat rusak serta bau produk menjadi tidak sedap.

6. Penyimpanan Minyak Atsiri

Belum banyak diketahui tentang proses yang menyebabkan kerusakan minyak atsiri. Biasanya kerusakan disebabkan oleh reaksi-reaksi yang umum seperti reaksi oksidasi, resinifikasi, polimerisasi, hidrolisa ester dan interaksi gugus fungsional. Proses tersebut dipercepat (diaktifasi) oleh panas adanya udara (oksigen), kelembaban, serta dikatalisasi oleh cahaya, dan pada beberapa kasus kemungkinan dikatalisasi oleh logam. Minyak atsiri yang mengandung kadar terpen tinggi (misalnya minyak citrus, minyak pinus, minyak terpentin, buah Jupiter dan sebagainya) mudah mengalami kerusakan oleh proses oksidasi, dan terutama oleh proses *resinifikasi*. Karena berupa hidrokarbon tidak jenuh, maka terpen dapat mengabsorpsi oksigen dari udara. Cahaya merupakan faktor yang pengaruhnya lebih kecil dibandingkan dengan kelembaban (Guether, 1987).

Minyak atsiri dengan persentase ester tinggi (misalnya minyak bergamot, lavender dan sebagainya) akan terurai menjadi asam bila penyimpanan kurang baik, akibat proses hidrolisa parsial terhadap ester. Kadar aldehida dalam minyak tertentu (misalnya minyak sereh dapur) akan berkurang secara bertahap dan lambat lebih lambat dari pada isolat aldehida (misalnya setral) pada kondisi penyimpanan kurang baik. Minyak atsiri juga mengandung beberapa jenis anti- oksidan alamiah yang jenisnya belum banyak dikenal, dapat melindungi senyawa aldehida dalam minyak. Minyak pangan dengan beberapa pengecualian ternyata lebih mudah teroksidasi, namun kerusakannya dapat dihambat atau dicegah dengan menambahkan anti oksidan yang sesuai misalnya hydroquinone atau dalam bentuk monometil eter (Guether, 1987).

Beberapa jenis minyak atsiri tertentu, terutama yang mengandung alkohol (misalnya minyak geranium) relative stabil selama penyimpanan jangka panjang. Sedangkan jenis minyak lainnya seperti minyak nilam dan akar wangi mutunya bertambah baik pada proses penuaan; berdasarkan kenyataan minyak tersebut diperam beberapa tahun sebelum digunakan dalam komponen parfum. Sebelum penyimpanan minyak atsiri tersebut diberi perlakuan untuk memisahkan benda- benda asing berupa logam, harus dibebaskan dari air dan dijernihkan, kemudian disimpan dalam wadah

yang tertutup rapat pada suhu kamar yang terlindung dari cahaya , penyimpanan minyak dalam jumlah kecil sangat baik dilakukan dalam botol dan gelas berwarna gelap, sedangkan dalam jumlah yang lebih besar dapat disimpan dalam drum yang dilapisi dengan timah atau bahan yang tidak bereaksi dengan minyak atsiri. Penyemprotan gas karbon dioksida atau nitrogen ke dalam drum sebelum ditutup akan mengusir gas oksigen dari permukaan minyak, sehingga minyak akan terlindung dari kerusakan akibat oksidasi. seperti telah disebutkan diatas, maka sebelum penyimpanan minyak tersebut harus dijernihkan dan dibebaskan dari air, karena air merupakan salah satu faktor yang sangat berpengaruh terhadap kerusakan minyak atsiri (Guether,1987).

2.2.4 Jeruk Nipis

Tanaman Jeruk Nipis Jeruk nipis (*Citrus aurantifolia*, Swingle) merupakan tanaman berhabitus pohon kecil dengan cabang yang lebat tetapi tidak beraturan dan tinggi berkisar antara 1,5 sampai 5 meter (Gambar 1). Perakaran tanaman kuat, cukup dalam, dan dapat tumbuh dengan baik pada segala jenis tanah. Cabang dan rantingnya berduri pendek, kaku, dan tajam (Rukmana, 2003).

Jeruk nipis tumbuh baik pada iklim tropis. Temperatur optimal untuk tanaman ini adalah 25 sampai 30⁰c dan kelembaban yang ideal adalah 70 sampai 80%. Di Indonesia, jeruk nipis dapat berbunga dan berbuah secara serentak, serta dapat berlangsung sepanjang tahun. Menurut Rukmana (2003), klasifikasi tanaman jeruk nipis adalah sebagai berikut:

Kerajaan : *Plantae*
 Divisi: *Spermatophyta*
 Subdivisi : *Angiospermae*
 Kelas : *Dicotyledonae*
 Bangsa : *Rutales*
 Suku : *Rutaceae*
 Marga : *Citrus*
 Jenis : *Citrus aurantifolia*,

Jeruk nipis (*Citrus aurantifolia*, Swingle) merupakan tanaman mengandung minyak terbang *limonene* dan *linalool*, selain itu juga mengandung flavanoid seperti poncirin, hisperidine, rhoifolin, dan naringin. Buah masak mengandung synephrine dan N-methyltryramine. Di samping itu, juga mengandung asam sitrat, kalsium, fosfor, besi, dan vitamin A, vitamin B, dan vitamin C (Dalimartha, 2000). Eugenol, linalool, dan geraniol dikenal sebagai zat penolak serangga sehingga zat-zat tersebut juga berfungsi sebagai pengusir nyamuk (Kardinan, 2003).

Bagian-bagian tanaman jeruk nipis dapat dimanfaatkan untuk mengobati berbagai penyakit, antara lain batang, bunga, buah, dan daunnya. Getah batang jeruk nipis yang ditambahkan sedikit garam dapat digunakan sebagai obat sakit tenggorokan. Buah jeruk nipis banyak digunakan untuk menurunkan panas, obat batuk, peluruh dahak, menghilangkan ketombe, influenza, antiinflamasi, antiseptik, dan obat jerawat (Kharismayanti, 2015).

Daun dan bunga jeruk nipis dapat digunakan untuk pengobatan hipertensi, batuk, lendir tenggorokan, demam, panas pada malaria, jerawat, dan ketombe (Triayu, 2009). Jeruk nipis mengandung unsur-unsur senyawa kimia yang bermanfaat, seperti asam sitrat, asam amino, minyak atsiri, damar, glikosida, asam sitrun, lemak, kalsium, fosfor, besi, belerang vitamin B1 dan C (Lauma dkk., 2015). Daunnya sendiri juga memiliki banyak kandungan senyawa bioaktif, seperti alkaloid, flavonoid, terpenoid, saponin, tanin, dan steroid. Senyawa-senyawa tersebut memiliki kemampuan untuk menghambat pertumbuhan bakteri dengan mekanisme hambatnya masing-masing, yang menyebabkan daun jeruk nipis mempunyai sifat antibakteri, antara lain dengan cara merusak dinding sel, merusak membran sitoplasma sel, mengubah struktur molekul protein dan asam nukleat, serta menghambat kerja enzim bakteri.

Daun jeruk nipis bermanfaat untuk mengobati influenza dan 25 malaria, sedangkan infusanya dapat mengobati demam yang disertai *jaundice* (timbulnya warna kuning pada kulit dan bagian putih mata karena tingginya kadar pigmen empedu), radang tenggorokan, dan dapat meringankan sakit kepala (Kharismayanti, 2015).

2.2.5 Minyak Nilam($C_{15}H_{26}$) sebagai Bahan Fiksatif

Minyak nilam merupakan salah satu komoditi ekspor Indonesia. Standar mutu sangat diperlukan terutama untuk komoditi ekspor, dan minyak nilam sebagai salah satu jenis minyak atsiri mempunyai standar mutu yang telah ditetapkan. Di Indonesia produksi minyak nilam ditujukan untuk ekspor, dan standar mutunya ditetapkan dan diawasi oleh balai penelitian bogor. Minyak nilam Indonesia terutama diekspor ke Jepang, Amerika, Prancis dan Singapura (Ketaren, 1985).

Minyak ini banyak dipergunakan dalam industri kosmetik, parfum, sabun, anti septik, dan insektisida. Keunggulan minyak nilam dalam industri parfum yakni bersifat fiksatif yaitu kemampuannya dalam mengikat minyak lainnya sehingga harumnya dapat bertahan lama dan hingga kini belum dapat dibuat secara sintetik.

Minyak nilam mudah larut bersifat sukar menguap. Karena sifatnya itulah, minyak nilam banyak sekali dipakai sebagai bahan baku penting dalam industri wangi-wangian (perfumery), kosmetik dan lain sebagainya. Beberapa komponen utama yang menjadi bahan penyawa penyusun minyak nilam meliputi patchouli alkohol, patchouli kamfer, eugenol, benzaldehida, cinnamic aldehida dan cadinena. Namun, komponen penyusun yang paling menentukan mutu minyak nilam tersebut ialah patchouli alkohol, yang kadarnya tidak kurang dari 30% (Lutony dan Yeyet, 2000).

Minyak nilam terdiri atas persenyawaan terpen dengan alkohol. Komponen utama dalam minyak nilam adalah patchouli alkohol, yaitu komponen golongan hidrokarbon beroksigen yang menentukan bau minyak nilam (Ketaren, 1985). Menurut Maryadhi, (2007), *patchouli alcohol* merupakan senyawa seskuiterpen alkohol tersier trisiklik. Tidak larut dalam air, larut dalam alkohol, eter atau pelarut organik yang lain. Mempunyai titik didih 280.37°C dan kristal yang terbentuk memiliki titik leleh 56°C . Minyak nilam mengandung lebih dari 30 jenis komponen kimia, termasuk 4 hidrokarbon monoterpen, 9 hidrokarbon sesquiterpen, 2 oksigenated monoterpen, 4 epoksi, 5 sesquiterpen alkohol, 1 norseskuiterpen alkohol, 2 seskuiterpen keton dan 3 seskuiterpen ketoalkohol.

Di Indonesia, sentra produksi minyak nilam banyak tersebar di NAD, Sumatera Utara, Sumatera Barat, Bengkulu, Sumatera Selatan, Jawa Barat, Jawa Tengah, dan Jawa Timur. Beberapa daerah juga mulai mengembangkan nilam seperti Sulawesi Selatan, Kalimantan Timur, dan Kalimantan Tengah. Saat ini, Indonesia menjadi pemasok 90% kebutuhan minyak nilam dan berkompetisi dengan Filipina, India, dan Cina. Minyak nilam diekspor ke berbagai negara seperti Amerika, Singapura, Jepang, Perancis, Swiss, Inggris, Taiwan, Belanda, Jerman, dan Cina dengan volume ekspor sebanyak 2.074.250 kg minyak, nilai ekspor US\$ 27.136.913 pada tahun 2004 (DAI, 2009). Kebutuhan minyak nilam dunia diproyeksikan sekitar 1.000 ton/tahun dengan laju peningkatan 5%/tahun. Untuk memanfaatkan peluang permintaan pasar dunia, luas penanaman dan luas panen nilam di berbagai daerah di Indonesia akan terus ditingkatkan (Rukmana, 2003).

Minyak nilam berwarna coklat. Memiliki aroma yang kaya, *earthy*, *woody* dan sedikit *fruity*. Digunakan untuk mengobati penyakit kulit seperti eksim, panu, kulit kering, minyak berlebih dan jerawat, serta mengurangi rasa lelah dan stres (Trecyda, 2011).

Dalam pengobatan tradisional, minyak nilam berfungsi untuk mengobati gigitan serangga dan ulser, juga dapat dibakar untuk menghasilkan wangi yang khas. Dalam industri modern, minyak nilam banyak digunakan sebagai fiksasif atau pengikat bahan-bahan pewangi lain dalam produk parfum, kosmetik, detergen, kertas tisu, dan pengharum ruangan (DAI, 2009).

Minyak nilam merupakan minyak eksotik yang dapat meningkatkan gairah dan semangat serta mempunyai sifat meningkatkan sensualitas. Biasanya digunakan untuk mengharumkan kamar tidur untuk memberi efek menenangkan dan membuat tidur lebih nyenyak (anti insomia) (Rahmaisni, 2011).

2.3 Bahan Tambahan dalam pembuatan Gel pengharum

2.3.1 Sodium Benzoat ($C_7H_5NaO_2$)

Sodium benzoat dikenal jugadengannamanatrium benzoat mempunyai rumus kimia $C_7H_5NaO_2$. Fungsi sodium benzoat adalah sebagai bahan pengawet untuk menekan pertumbuhan mikroorganisme(jamur) yang merugikan. Batas atas penggunaan sodium benzoate yang ijin adalah sebesar 0,1% di Amerika Serikat, sedangkan untuk Negara lain berkisar antara 0,15-0,25%. Untuk Negara-Negara eropa batas benzoat berkisar antara 0,015-0,5%. Sodium disukai dalam penggunaannya karena 200kali lebih mudah larut dibandingkan asam benzoate. Sekitar 0,1% umumnya cukup untuk pengawetan pada produk yang telah dipersiapkan untuk diawetkan dan disesuaikan ke pH 4,5 atau dibawahnya.

2.3.2 Propilen Glikol ($C_3H_8O_2$)

Propilen glikol dapat berfungsi sebagai pengawet, antimikroba, disinfektan, humektan, solven, stabilizer untuk vitamin, dan kosolven yang dapat bercampur dengan air. Penggunaan kosolven di samping untuk meningkatkan kelarutan obat, juga untuk meningkatkan kelarutan konstituen volatil yang digunakan dalam meningkatkan flavor dan odor untuk pelarut cair (Agoes, 2008). Propilen glikol dalam pelarut atau kosolven digunakan dalam konsentrasi 10-30% larutan aerosol, 10-25% larutan oral, 10-60% larutan parenteral dan 0- 80% larutan topikal.

Propilen glikol digunakan secara luas dalam formulasi sediaan farmasi, industri makanan maupun kosmetik, dan dapat dikatakan relatif non toksik. Dalam formulasi atau teknologi farmasi, propilen glikol secara luas digunakan sebagai pelarut, pengekstrak dan pengawet makanan dalam berbagai sediaan farmasi parenteral dan nonparenteral. Sifat propilen glikol hampir sama dengan gliserin hanya saja propilen glikol lebih mudah melarutkan berbagai jenis zat. Sama seperti gliserin fungsi propilen glikol adalah sebagai humektan, namun fungsi dalam formula krim adalah sebagai pembawa emulsifier sehingga emulsi menjadi lebih stabil. Propilen glikol dapat berfungsi sebagai humektan pada sediaan salep, propilen glikol digunakan pada konsentrasi 15%, sedangkan sebagai preservatif digunakan pada konsentrasi 15-30% (Rowe et al, 2003).

Karakteristik propilen glikol dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 2.1 Karakteristik propilen glikol

| Karakteristik Propilen Glikol | Keterangan |
|-------------------------------|---|
| Kandungan propane-1,2diol | Tidak Kurang dari 99,5% |
| Pemerian | Cairan Kental, Jernih, Tidak berwarna, Tidak berbau, menyerap air pada udara lembab |
| Kelarutan | Dapat bercampur dengan air, dengan aseton, dan dengan kloroform, larut dalam eter dan beberapa minyak esensial, |
| Kegunaan | Pelarut, pembasah (konsentrasi untuk sediaan topical = 15%), Pengawet untuk sediaan parenteral dan non parenteral, humektan, plastizer, zat penstabil untuk vitamin dan kosolven yang dapat campur dengan air |

Sifat propilen glikol hampir sama dengan gliserin hanya saja propilen glikol lebih mudahmelarutkan berbagai jenis zat. Sama seperti gliserin fungsi propilen glikol adalah sebagai humektan,namun fungsi dalam formula krim adalah sebagai pembawa emulsifier sehingga emulsi menjadi lebihstabil.Propilen glikol dapat berfungsi sebagai humektan pada sediaan salep, propilen glikol digunakanpada konsentrasi 15%, sedangkan sebagai *preservatif* digunakan pada konsentrasi 15-30% (Rowe *et al*, 2003).