

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Cengkeh

Cengkeh merupakan tanaman asli Indonesia yang berasal dari kepulauan Maluku. Tanaman ini menyebar keseluruh dunia akibat dari pertikaian negara-negara Eropa yang terjadi pada abad ke-17. Negara-negara tersebut ingin menguasai rempah-rempah sehingga beberapa tanaman, salah satunya yaitu cengkeh diambil dan dibudidayakan hingga ke seluruh dunia (Wael et al., 2023).

Tanaman ini merupakan jenis tanaman perdu yang berbatang pohon besar dan memiliki kayu yang keras, memiliki cabang yang lebat dengan tinggi tumbuhan cengkeh sekitar 20 – 30 meter. Tumbuhan cengkeh dapat bertahan hidup puluhan sampai ratusan tahun (Mustapa, 2020). Beberapa bagian pada tanaman ini memiliki aroma yang harum, termasuk daun, kulit kayu dan tentunya bagian kuncup bunga yang sangat aromatik. Daun cengkeh berwarna hijau cerah mengkilap, berbentuk elips, permukaan bawahnya ditutupi kelenjar minyak aromatik dan tangkai daun panjang sekitar 13 cm dengan cabang yang pendek dan berlawanan. Cengkeh memiliki bunga yang awalnya berasal dari kuncup berwarna pucat dengan penampilan mengkilap dan tebal berdaging, kemudian kuncup tersebut berubah menjadi hijau dan kemudian menjadi merah cerah saat sudah dewasa. Kuncup bunga cengkeh terdiri dari beberapa bagian, diantaranya ovarium dengan panjang kira-kira 1,5 – 2,0 cm dengan empat sepal segitiga menonjol keluar di salah satu ujungnya. Sepal mengelilingi bola kecil yang berisi kelopak yang saling tumpang tindih melindungi bagian bunga yang berkembang di dalamnya. Jika kuncup sudah mekar, kuncup akan terbuka dan kelopaknya akan rontok karena tekanan dari benang sari yang berwarna putih kuning mengelilingi satu kepala putik. Buah cengkeh berbentuk lonjong dengan cepat menutupi tempat bunga dulu berada, mengandung satu atau dua biji yang sering disebut sebagai induk cengkeh. Namun, tanaman cengkeh biasanya jarang dibiarkan sampai tahap berbuah, cengkeh dipanen di tahap kuncup bunganya (Kew, 2023).



Gambar 2.1. Tanaman cengkeh (Sasongko, 2023)

Klasifikasi tanaman cengkeh adalah sebagai berikut (Suparman et al., 2020):

Divisi : Angiospermae

Kelas : Magnoliopsida

Ordo : Myrtales

Familia : Myrtaceae

Genus : *Syzygium* Gaertn

Spesies : *Syzygium aromaticum* (L.) Merr. & Perry

Cengkeh mengandung beberapa senyawa kimia diantaranya senyawa fenolik seperti flavonoid, asam hidroksi benzoate, asam hidroksi sinamat dan propen-hidroksi fenil. Tumbuhan cengkeh juga mengandung asam galat. Cengkeh terkenal dengan kegunaannya sebagai bumbu rempah karena memiliki rasa dan aroma yang unik dan cengkeh juga memberikan aktivitas pengawet pada makanan. Cengkeh juga digunakan sebagai wewangian, minyak cengkeh merupakan bahan yang biasa ditambahkan untuk pembuatan parfum dan juga perasa. Namun, selain itu cengkeh juga dipercaya memiliki aktivitas farmakologi untuk kesehatan. Beberapa aktivitas cengkeh yang teruji diantaranya sebagai antioksidan, antibakteri, anti nosiseptif, sitotoksik (Cortés-Rojas et al., 2014).

2.2 Ekstraksi Maserasi

Ekstraksi merupakan tahapan awal yang dilakukan untuk memisahkan senyawa yang diinginkan dari bahan bakunya. Ekstraksi dapat memisahkan campuran dengan melarutkan sampel dengan satu atau beberapa pelarut yang akhirnya akan menghasilkan dua fase, yaitu fase rafinat (kaya akan pelarut) dan fase ekstrak (kaya akan zat terlarut) (Patel et al., 2019). Ekstraksi produk alami berlangsung melalui beberapa tahapan, yaitu pertama pelarut yang digunakan akan menembus kedalam matriks padat sehingga pelarut akan kontak dengan zat atau senyawa sampel, selanjutnya sampel akan terlarut dalam pelarut dan zat akan berdifusi keluar dari matriks padat sehingga terkumpul zat terlarut hasil dari ekstraksi (Zhang et al., 2018).

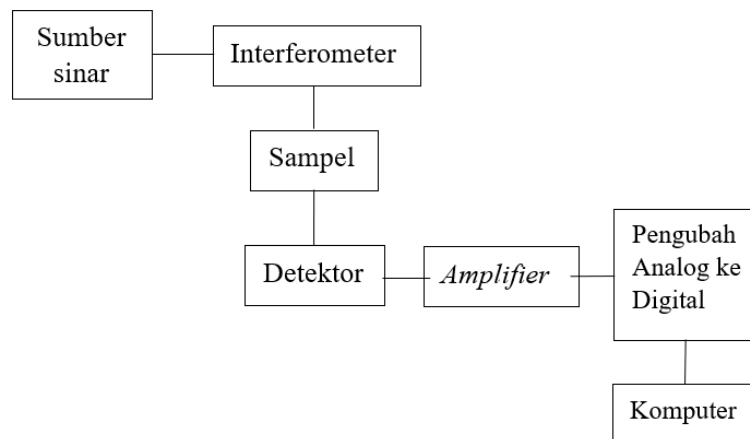
Maserasi merupakan teknik ekstraksi yang paling banyak digunakan karena metodenya yang paling mudah dan sederhana yang dilakukan dengan perendaman sampel dalam bentuk kasar atau serbuk didalam pelarut yang sesuai pada kondisi ruangan selama minimal 3 hari dengan pengadukan yang berselang. Maserasi sebaiknya dilakukan pada wadah bersumbat untuk meminimalisir hilangnya pelarut akibat proses penguapan. (Bitwell et al., 2023). Proses ekstraksi maserasi dihentikan ketika tercapai kesetimbangan antara konsentrasi senyawa dalam pelarut dengan konsentrasi dalam sel tanaman. (Mukhriani, 2014). Kerugian dari metode ini adalah waktu yang digunakan untuk proses maserasi cukup lama, pelarut yang digunakan banyak dan kemungkinan beberapa senyawa akan hilang dapat terjadi. Namun disamping itu, metode maserasi ini dapat menghindari rusaknya senyawa yang bersifat termolabil. (Mukhriani, 2014).

2.3 FTIR

FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan metode instrumental yang digunakan untuk identifikasi gugus fungsi yang terdapat didalam senyawa organik atau anorganik, selain itu FTIR memiliki beberapa fungsi lain yaitu untuk mengetahui informasi mendasar tentang struktur molekul komponen organik dan anorganik, untuk karakterisasi sampel kimia, mengetahui interaksi kimia dan melakukan kontrol kualitas untuk suatu produk. Mekanisme kerja dari FTIR

biasanya dengan mengukur serapan radiasi infra merah pada rentang panjang gelombang tertentu. Interferogram sinyal sampel dikumpulkan menggunakan interferometer dan kemudian melakukan transformasi fourier (algoritma matematika) pada interferogram untuk mendapatkan spektrum inframerah (Berna, 2017).

FTIR memiliki beberapa komponen utama yaitu: sumber sinar, interferometer, sampel, detektor, penguat (amplifier), pengubah analog ke digital, dan computer. Sumber sinar mengantarkan radiasi dan dilewatkan melalui interferometer ke sampel. Mekanisme kerja FTIR dicantumkan dalam gambar 2.



Gambar 2.2. Skema kerja spektrofotometer FTIR

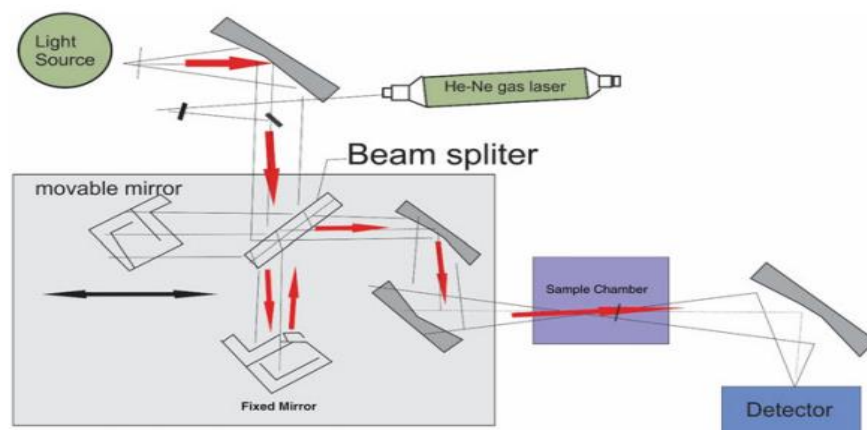
a. Sumber sinar

Sumber cahaya yang biasa digunakan dalam spektroskopi infrared adalah lampu tungsten, Nernst glowers, atau glowbars. Sumber cahaya akan menghasilkan radiasi yang diantarkan melewati interferometer untuk mencapai sampel dan detektor (Khan et al., 2018).

b. Interferometer

Interferometer merupakan inti utama spektrometer FTIR. Interferometer terdiri dari pemecah berkas, cermin tetap, dan cermin bergerak yang diterjemahkan bolak balik dengan sangat tepat. Pemecah sinar terbuat dari bahan khusus yang dapat melakukan transmisi separuh radiasi yang mengenainya dan memantulkan radiasi sisanya. Interferometer bekerja dengan prinsip bahwa

cahaya dari sumber dikumpulkan dengan mengkolimasi cermin dan membuat sinarnya sejajar, kemudian dipecah menjadi dua berkas cahaya yang satu diteruskan melalui pemecah berkas ke cermin tetap dan berkas kedua dipantulkan dari pemecah berkas ke cermin bergerak. Cermin tetap dan bergerak memantulkan kembali radiasi ke pemecah berkas, sehingga kedua radiasi ini digabungkan kembali oleh pemecah berkas dan menghasilkan satu berkas yang meninggalkan interferometer dan berinteraksi dengan sampel lalu mengenai detektor (Khan et al., 2018).



Gambar 2.3. Interferometer (Khan et al., 2018)

Interferometer pada spektrometer FTIR dapat mengukur semua frekuensi cahaya infra merah yang dipancarkan oleh sebelum sinyal mencapai detektor. Interferogram yang dihasilkan oleh interferometer kemudian diubah menjadi spektrum hasil antara intensitas dan frekuensi menggunakan bantuan komputer (Prastika, 2015).

c. Detektor

Detektor merupakan bagian yang mengubah energi panas atau cahaya menjadi sinyal listrik. Jenis detektor yang biasa digunakan dalam FTIR adalah detektor termal dan fotodetektor (Khan et al., 2018). Detektor normal yang biasa digunakan rutin adalah piezoelektrik yang mempunyai deuterium tri lisin sulfat (DTGS) pada jendela alkali halida yang tahan terhadap panas. Sedangkan detektor *mercury cadmium telluride* (MCT) biasa digunakan untuk mengerjakan

analisis yang lebih sensitif, namun detektor ini harus didinginkan pada suhu nitrogen cair. Dan untuk pengukuran di daerah dekat (*Near Infrared*) biasa menggunakan detektor timbal sulfida (Stuart, 2004).

d. Komputer

Komputer digunakan untuk mengendalikan instrumen FTIR, pengendalian yang dimaksud adalah kecepatan kerja, batas awal dan akhir *scanning*. Hal tersebut menjadikan komputer ini sebagai komponen yang sangat penting dalam FTIR. Hasil *scanning* dari spektra akan dibaca oleh komputer atau biasa disebut digitalisasi spektrum. Selain itu, komputer juga dapat digunakan untuk modifikasi spektrum seperti melakukan derivatisasi, pengurangan dan penambahan jumlah spektra, juga overlay spektra (Stuart, 2004).

FTIR pada dasarnya memiliki dua teknik utama yaitu metode transmisi (menggunakan plat KBr) dan metode refleksi atau *Attenuated Total Reflection* (ATR).

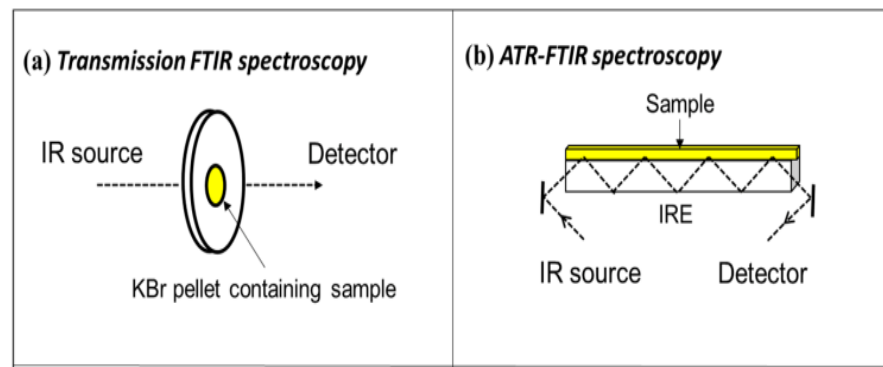
a. Metode transmisi

Merupakan metode yang paling sederhana, cepat dan relative hemat biaya. Metode ini menggunakan plat KBr yang dibuat dari campuran sampel dan serbuk KBr homogen yang dihaluskan dan diberi tekanan yang cukup tinggi sehingga pellet menjadi tipis dan transparan (Chen et al., 2015). Metode ini biasa digunakan untuk menguji efek dari penyerapan radiasi IR dalam volume sampel. Metode ini bisa menggunakan sampel bentuk padat, gas dan cair namun tidak bisa digunakan untuk bahan yang menyerap radiasi dengan kuat (Sulistiyani & Huda, 2018).

b. *Attenuated total reflection* (ATR)

Metode ini lebih kompleks jika dibandingkan dengan metode transmisi KBr. Metode ini melibatkan interaksi spektrum infra merah dengan permukaan sampel tanpa melakukan transmisi sehingga sampel tidak perlu dibuat pelat tipis terlebih dulu. ATR-FTIR bekerja dengan melakukan refleksi radiasi sinar infra merah dari optik kemudian dilewatkan pada tengah prisma tipis. Sampel ditempatkan diatas permukaan prisma yang transparan yang memiliki indeks bias lebih tinggi dibandingkan sampel. Radiasi infra merah diarahkan ke salah

satu dinding prisma untuk antarmuka sampel-prisma pada sudut θ lebih tinggi dari pembatas. Dengan begitu, refleksi akan terjadi di sisi prisma internal dan sinar yang dipantulkan akan keluar melalui prisma kedua. ATR memiliki berbagai kelebihan, diantara yaitu preparasi sampel yang mudah, variasi spektrum lebih lebar, tidak perlu memperhatikan ukuran partikel dan tidak perlu menggunakan KBr (Sulistiyani & Huda, 2018).



Gambar 2.4. Skema sederhana metode FTIR (a) Metode Transmisi (b) Metode ATR (Chen et al., 2015).

FTIR dapat digunakan untuk membedakan tumbuhan yang satu dengan yang lainnya karena spektrum FTIR dapat menggambarkan interaksi antara senyawa-senyawa dalam sampel. Interaksi ini dapat dipengaruhi oleh komposisi senyawa kimia dalam sampel. Oleh karena itu, spektrum FTIR dapat digunakan untuk membedakan tumbuhan yang memiliki komposisi senyawa kimia yang berbeda. Namun, spektrum FTIR dapat sulit untuk diinterpretasi secara visual. Teknik kemometrik dapat membantu untuk mempermudah interpretasi spektrum FTIR (Rafi et al., 2016).

2.4 Kemometri

Kemometri merupakan metode yang pertama kali diciptakan pada tahun 1971 oleh ilmuwan yang berasal dari Swedia Svante Wold. Kemometrik mengkolaborasikan antara ilmu matematika dan statistika juga logika formal yang memberikan hasil untuk pengukuran kimia, memberi variasi metode baru untuk menganalisis berbagai jenis data yang diukur dengan spektroskopi dan metode

kimia lain. Ilmu ini dapat diimplementasikan untuk mengoptimalkan prosedur eksperimental dan memberikan informasi kimia yang maksimum dan relevan dalam kimia (Einax, 2004).

Pada awal abad ke-20 ilmu kemometrik ini berkembang pesat karena penerapannya banyak digunakan terbukti dengan banyaknya data yang dihasilkan oleh instrumen multi element dan multikomponen modern yang diolah menggunakan ilmu kemometrik. Selain itu, kepopuleran komputer dari zaman ke zaman juga mempengaruhi perkembangan ilmu atau metode kemometrik ini (Shafirany et al., 2019). Pada dasarnya kemometrik diklasifikasikan menjadi dua kategori utama, yaitu metode pengenalan pola untuk analisis kualitatif dan kalibrasi multivariat untuk analisis kuantitatif. Sedangkan jenis kemometrik sendiri sangat beragam, beberapa metode kemometrik yang sering digunakan diantaranya adalah *Principal Component Analysis* (PCA), *Principal Component Regression* (PCR), *Inverse Least Square* (ILS), *Classical Least Square* (CLS), dan *Artificial Neural Network* (ANN) (Lorenza et al., 2021).

PCA atau *Principal Component Analysis* adalah teknik pengenalan pola yang biasa diaplikasikan untuk mengolah data multivariat tanpa perlu mengetahui terlebih dahulu komponen sampel yang akan dianalisisnya. Prinsip kerja utama PCA adalah dengan mengurangi dimensi kumpulan data yang terdiri dari sejumlah besar variabel yang saling terkait namun tetap menjaga variasi maksimum dalam kumpulan data (Sarker & Nahar, 2015). Kegunaan PCA dalam analisis kemometrik secara keseluruhan yaitu untuk mengelompokkan sampel, mendeteksi adanya *outliers*, membuat pemodelan data, dan melakukan seleksi terhadap variabel yang terkandung didalam sampel untuk klasifikasi ataupun untuk pemodelan (Brereton, 2003). PCA mempunyai beberapa karakteristik seperti yang tertera dalam tabel 2.1

Tabel 2.1. Karakteristik PCA (Karamizadeh et al., 2013)

Karakteristik	<i>Principal Component Analysis</i>
Diskriminasi antar kelas	PCA dapat mengelola seluruh data untuk analisis komponen utama tanpa mempertimbangkan struktur kelas dasar.
Aplikasi	Penerapan PCA banyak dilakukan untuk investigasi criminal yang signifikan,
Komputasi untuk Kumpulan data besar	PCA tidak memerlukan komputasi yang besar
Arah diskriminasi maksimal	Arah diskriminasi maksimum tidak sama dengan arah variasi maksimum karena tidak perlu memanfaatkan informasi kelas
Fokus	PCA mengkaji sampel yang mempunyai variabel terluas
Teknik pembelajaran	PCA adalah teknik tanpa pengawasan
Distribusi untuk data kecil	PCA tidak skuat metode lainnya untuk analisis data yang kecil.

PCA bekerja dengan mengasimilasi keragaman data, dan mengekstrak informasi dari tabel data dengan mencari tahu perbedaan atau persamaan satu sampel dengan yang lainnya. Hasil visualisasi data berupa kuadran dari penentuan dua komponen utama PCA yang akan digunakan. Penentuan komponen utama dilakukan berdasarkan nilai eigen terbesar dan terkecil yang mana ini menunjukkan varietas terbesar (*most explained variance*) dan juga terkecil dari data yang digunakan. Hasil utama yang didapatkan dari analisis kemometrik menggunakan metode PCA yaitu nilai *variance*, *loadings*, dan *scores* (Suhandy & Yulia, 2019).

a. Variances

Nilai varian merupakan ukuran yang menyatakan tingkat error atau kesalahan dari data. Banyaknya informasi yang dianalisis oleh komponen utama secara

berturut-turut dapat diimplementasikan menggunakan nilai ini. Nilai varian terbagi menjadi dua, yaitu *residual variance* dan *explained variance* yang mana keduanya merupakan kombinasi yang melengkapi nilai yang tidak dapat dijelaskan dalam struktur komponen utama merupakan nilai residual.

1) *Residual variance*:

Nilai ini merupakan parameter yang menunjukkan banyaknya varian dalam data yang perlu dijelaskan secara lebih oleh komponen utama ketika telah selesai menghitung operasi data dan melibatkan struktur data.

2) *Explained variance*:

Nilai ini merupakan parameter yang diukur dan digunakan sebagai persentase dari banyaknya seluruh varian dalam data, hal ini mempertimbangkan pengukuran proporsi varian data yang diperhitungkan oleh komponen utama.

b. *Loadings*

Loadings merupakan parameter kedua dalam PCA yang menjelaskan mengenai struktur data dengan menggunakan bentuk korelasi dari variabel. Nilai loading dimiliki oleh setiap variabel yang menunjukkan besarnya kontribusi variabel terhadap data komponen utama dan juga sebagai parameter untuk mengetahui tingkat baiknya suatu komponen utama dalam menghitung varian data dari variabel yang digunakan.

Loadings menurut istilah geometris merupakan nilai kosinus dari sudut antara komponen utama dan variabel, semakin kecil sudut menunjukkan semakin tinggi hubungan komponen utama dengan variabel dan memberikan nilai loadings yang semakin besar. Nilai loading bervariasi dari -1 sampai +1.

c. *Scores*

Scores merupakan nilai yang menggambarkan sifat-sifat dari sampel. Skor menunjukkan struktur data berupa pola sampel, score menunjukkan persamaan dan perbedaan dari sampel di dalam masing – masing komponen utama. Nilai ini menggambarkan koordinat sampel di sepanjang komponen utama.

Metode PCA sangat berguna ketika variabel-variabel dalam kumpulan data sangat berkorelasi. Korelasi menunjukkan adanya redundansi pada data. Hasil dari

reduksi data akan membuat variabel baru yang jumlahnya lebih kecil (komponen utama). Variabel baru atau komponen utama ini menjelaskan sebagian besar varians dari variabel asli. PCA melakukan reduksi data secara konvensional yang dilakukan pada matriks korelasi. Misalkan x dan y adalah dua variabel dengan panjang n , maka kovarians akan mengukur derajat hubungan antara x dan y .

Persamaan yang digunakan adalah sebagai berikut :

$$\text{Varians dari } x \text{ adalah : } \sigma_{xx}^2 = \frac{\sum_i (x_i - m_x)(x_i - m_x)}{n-1}$$

$$\text{Varians dari } y \text{ adalah : } \sigma_{yy}^2 = \frac{\sum_i (y_i - m_y)(y_i - m_y)}{n-1}$$

$$\text{Varians dari } x \text{ dan } y : \sigma_{xy}^2 = \frac{\sum_i (x_i - m_x)(y_i - m_y)}{n-1}$$

m_x dan m_y adalah nilai means dari masing-masing variabel x dan y

Matriks kovarian berisikan kovarian antara semua kemungkinan pasangan variabel dalam kumpulan data. Matriks kovarians bersifat simetris.

Elemen diagonal merupakan varian dari variabel yang berbeda, jika nilai pada elemen diagonal menunjukkan nilai yang tinggi, maka hal tersebut menunjukkan varian yang terbesar dari data. Nilai diluar elemen diagonal merupakan kovarian antar variabel, nilai ini merupakan distorsi dalam data (noise, reduksi, outlier). Nilai diluar elemen diagonal yang besar menunjukkan distorsi yang tinggi dalam data. Tujuan dari PCA adalah untuk mengurangi distorsi dalam data tersebut dan merangkum informasi penting dalam data.

Metode PCA memiliki kelebihan dan kekurangannya, beberapa kelebihan yang menjadi pertimbangan para analisis menggunakan PCA adalah sensitivitas noise yang rendah, tidak memerlukan kapasitas memori yang tinggi, lebih efisien, tidak ada reduksi data karena komponen analisisnya merupakan komponen orthogonal. Sedangkan kekurangan dari metode ini adalah matriks kovarian sulit dievaluasi secara akurat dan tidak dapat menangkap invariant yang paling sederhana atau paling sedikit. (Karamizadeh et al., 2013).

Aplikasi metode PCA biasanya dibantu dengan software, salah satunya yaitu Unscrambler. Unscrambler ditemukan oleh Harald Martens peneliti asal Norwegia yang kemudian dikembangkan oleh perusahaan bernama CAMO Software. Unscrambler merupakan program yang didesain khusus untuk membantu analisis data multivariat yang berasal dari data spektra hasil pengukuran spektrometer. Beberapa hal yang bisa dilakukan oleh perangkat ini diantaranya (Suhandy & Yulia, 2019):

- a. Melakukan desain eksperimen, analisis efek dan menemukan optimasi system
- b. Melakukan proses ulang data atau memperbaiki hasil analisis
- c. Menemukan varian atau keragaman data yang relevan pada sebuah data matriks
- d. Menemukan koefisien korelasi antara dua atau beberapa matriks
- e. Memprediksi nilai yang belum diketahui dari sebuah variabel, peubah respon atau merubah target
- f. Melakukan klasifikasi sampel yang belum diketahui kelas nya kedalam beberapa kelas yang ditentukan.