



## PENGARUH KATALIS H-ZA DAN TCA-ZA DALAM REAKSI HIDRASI $\alpha$ -PINENA MENJADI $\alpha$ -TERPINEOL

**Afriani Laela Nuritasari\*) Kusoro Siadi dan Ersanghono Kusumo**

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima Mei 2014  
Disetujui Juni 2014  
Dipublikasikan Agustus 2014

Kata kunci:  
zeolit alam  
reaksi hidrasi  
 $\alpha$ -terpineol

### Abstrak

Minyak terpenin Indonesia mengandung 65-85%  $\alpha$ -pinena, kurang 1% kamfena, 1-3%  $\beta$ -pinena, 10-18% 3-carena dan 1-3% limonena. Untuk meningkatkan nilai ekonomisnya,  $\alpha$ -pinena dapat dihidrasi menggunakan katalis asam menjadi  $\alpha$ -terpineol yang dapat digunakan sebagai bahan parfum, anti serangga, anti jamur, dan desinfektan. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh jumlah katalis zeolit alam teraktivasi dan TCA-ZA yang diperlukan dalam reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena. Reaksi hidrasi dilakukan menggunakan dua jenis katalis yaitu zeolit alam teraktivasi (H-ZA) dan H-ZA yang diimbun dengan asam trikloroasetat (TCA-ZA) dan melakukan variasi jumlah katalis sebesar 200, 400 dan 600 mg. Reaksi ini dilakukan dalam labu alas bulat leher tiga dilengkapi dengan pemanas, termometer, dan pengaduk magnet selama 120 menit pada suhu 70-75°C. Senyawa hasil reaksi diuji menggunakan FT-IR, GC, dan GC-MS. Kondisi paling maksimum terjadi pada reaksi dengan katalis TCA-ZA sebanyak 600 mg yang menghasilkan senyawa  $\alpha$ -terpineol sebesar 58,27%.

### Abstract

Indonesian turpentine oil contains 65-85%  $\alpha$ -pinene, less than 1% camphene, 1-3%  $\beta$ -pinene, 3-carene 10-18% and 1-3% limonene. In order to obtain more valuable products,  $\alpha$ -pinene can be hydrated using an acid catalyst to produce  $\alpha$ -terpineol which can be used as a perfume, anti-insect, anti-fungal, and disinfectants. The purpose of this study was to find out the effect of the amount of activated natural zeolite catalysts and TCA-ZA was required in hydration reaction. The hydration reaction using two types of catalysts, activated natural zeolite (H-ZA) and H-ZA carried with trichloroacetic acid (TCA-ZA) and a variation of the amount of catalyst 200, 400 and 600 mg. This reaction is carried out in a three-neck round bottom flask equipped with a heater, thermometer, and magnetic stirrer performed for 120 minutes at a temperature of 70-75°C. Products of reaction were tested using FT-IR, GC, and GC-MS. The maximum condition occurs in the reaction with TCA-ZA catalyst as much as 600 mg of the compound that produces  $\alpha$ -terpineol by 58.27%.

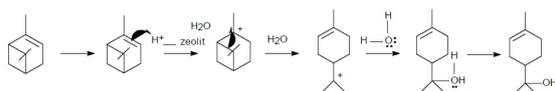
## Pendahuluan

Minyak terpenin Indonesia mengandung 65-85%  $\alpha$ -pinena, kurang 1% kamfena, 1-3%  $\beta$ -pinena, 10-18% 3-carena dan 1-3% limonena (Fleig; 2005). Selanjutnya, dari  $\alpha$ -pinena bisa dibuat bahan kimia yang mempunyai nilai jual tinggi seperti  $\alpha$ -terpineol. Transformasi  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa turunannya merupakan temuan baru yang melibatkan perubahan struktur sangat kompleks tetapi dapat terjadi dalam kondisi reaksi yang cukup mudah dan meningkatkan nilai ekonomis dari minyak terpenin.

$\alpha$ -terpineol merupakan senyawa *fragrance* yang digunakan dalam kosmetika dekoratif, shampo, sabun, pembersih alat-alat rumah tangga dan deterjen (Santos dan Morgado; 2005 dan Bhatia, *et al.*; 2008). Bahan kimia ini juga merupakan produk yang secara luas digunakan dalam industri farmasi sebagai anti serangga, anti jamur dan desinkfektan dan lain-lain (Aguirre, *et al.*; 2005).  $\alpha$ -terpineol juga memiliki aktivitas antimikroba sehingga dapat digunakan untuk menyembuhkan luka dan gigitan serangga (Avila, *et al.*; 2010).

Avila, *et al.* (2010) menyatakan bahwa penggunaan katalis homogen mengakibatkan penguraian terhadap produk reaksi karena katalis asam tersebut juga ikut berperan dalam reaksi. Untuk mengatasi hal tersebut katalis padat heterogen dapat menjadi alternatif. Estuti (2011) menghidrasi  $\alpha$ -pinena dengan menggunakan dua jenis katalis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Penggunaan katalis homogen berupa asam trikloroasetat menghasilkan kadar  $\alpha$ -terpineol 23,91%, sedangkan katalis heterogen berupa H-Y zeolit menghasilkan kadar  $\alpha$ -terpineol 50,03%.

Senyawa  $\alpha$ -pinena yang dihidrasi dengan suatu katalis asam mengalami protonasi dan menghasilkan suatu karbokation. Karbokation yang terbentuk diserang oleh  $H_2O$ , mengalami adisi nukleofilik. Pembentukan alkohol selanjutnya terjadi dengan adanya proses deprotonasi. Mekanisme pembentukan  $\alpha$ -terpineol dengan katalis zeolit disajikan pada Gambar 1. (Wijayati, *et al.*; 2011).



**Gambar 1.** Pembentukan  $\alpha$ -terpineol melalui reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena

Reaksi hidrasi menggunakan katalis heterogen adalah *cleaner process*, karena katalis padat sangat mudah dipisahkan dari campuran

hasil reaksi. Katalis padat yang telah dipisahkan dapat digunakan kembali (*reusable*) dalam reaksi yang sama. Dengan demikian, maka penelitian ini mengkaji reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menggunakan dua katalis yaitu zeolit alam teraktivasi dan zeolit alam yang diimpregnasi dengan asam trikloroasetat (TCA-zeolit alam) dengan variasi jumlah katalisnya.

## Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat destilasi fraksinasi, labu leher tiga, pendingin balik, pemanas, pengaduk magnetik, termometer, corong pisah, alat sentrifugasi, alat kromatografi gas GC *Agilent Cerity 6820*, spektrofotometer infra merah *Shimadzu 8201PC*, alat kromatografi gas-spektrometer massa *Shimadzu GC17A MSQP 5000*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak terpenin, zeolit alam (Malang), HF, HCl,  $NH_4Cl$ ,  $AgNO_3$ , asam trikloroasetat, piridin, isopropil alkohol, diklorometana dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*.

Prosedur kerja dalam penelitian ini meliputi perlakuan awal zeolit alam, aktivasi zeolit dengan perlakuan HF, HCl, dan  $NH_4Cl$ , sintesis TCA-ZA dengan metode impregnasi pada suhu  $37^\circ C$  selama 3 jam, reaksi hidrasi dengan variasi jenis dan jumlah katalis, dan perlakuan katalis yang *reuse*. Untuk perlakuan awal, zeolit alam direndam dengan aquades selama 24 jam kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur  $120^\circ C$  selama 1 jam.

Zeolit alam kemudian direndam dengan HF 1% selama 30 menit, kemudian dicuci dengan aquades dan dikeringkan dalam oven pada temperatur  $120^\circ C$  selama 1 jam. Zeolit ini direndam ke dalam HCl 6 M selama 30 menit sambil diaduk, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion  $Cl^-$  yang terdeteksi oleh larutan  $AgNO_3$ , dikeringkan dalam oven  $120^\circ C$  selama 3 jam. Selanjutnya, zeolit direndam  $NH_4Cl$  1 N selama 30 menit pada temperatur  $90^\circ C$  sambil diaduk kemudian disaring, dicuci, dan dikeringkan. Zeolit alam dihaluskan dan disaring dengan ayakan 100 mesh dan diperoleh zeolit alam aktif (H-ZA).

Sintesis katalis TCA-ZA dengan cara impregnasi dilakukan dengan menimbang 3,5 g asam trikloroasetat kemudian dipanaskan dalam erlenmeyer dengan 10 gram H-ZA pada suhu  $37^\circ C$  selama 3 jam. Kemudian dikeringkan dalam oven suhu  $120^\circ C$  selama 1 jam. Katalis H-ZA dan TCA-ZA diuji keasamannya menggunakan metode gravimetri adsorpsi piridin.

Reaksi hidrasi dilakukan dalam labu alas bulat leher 3 dimasukkan 0,2501 g  $\alpha$ -pinena, 2,5 mL aquabides, dan 3,4 mL isopropil alkohol. Labu dilengkapi pendingin bola, termometer, dan pengaduk magnet. Campuran diaduk sambil dipanaskan sampai temperatur 70-75°C. Setelah suhu tercapai, dimasukkan 400 mg katalis dan dilakukan pengambilan sampel setelah katalis ditambahkan pada waktu reaksi 120 menit. Variasi jumlah katalis dilakukan pada jumlah katalis 200 mg dan 600 mg. Katalis sisa reaksi dibilas dengan aquabides kemudian dimasukkan dalam alat sentrifugasi kemudian dikeringkan dalam oven 120°C. Katalis reuse digunakan pada reaksi hidrasi dalam kondisi maksimum yang sama dengan katalis yang masih baru.

### Hasil dan Pembahasan

Kinerja katalis sangat dipengaruhi oleh keasaman katalis tersebut. Uji keasaman katalis pada penelitian ini dilakukan menggunakan metode gravimetri dengan menggunakan piridin sebagai basa adsorbat. Penentuan jumlah situs asam dengan menggunakan piridin sebagai basa adsorbatnya merupakan jumlah situs asam pada permukaan katalis dengan asumsi bahwa ukuran molekul piridin yang relatif besar sehingga hanya dapat terikat pada permukaan katalis (Rodiansono, *et al.*; 2007). Hasil pengukuran keasaman katalis disajikan pada Tabel 1.

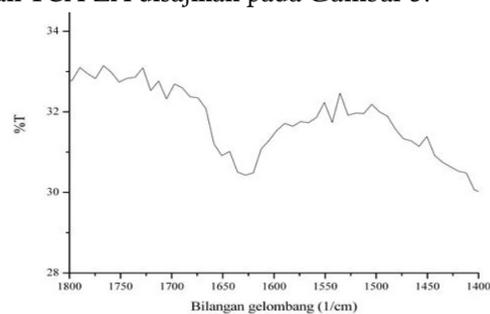
**Tabel 1.** Hasil penentuan jumlah situs asam katalis

Sampel	Keasaman permukaan (mol/gram)
H-ZA	$1,166 \cdot 10^{-4}$
TCA-ZA	$2,111 \cdot 10^{-4}$

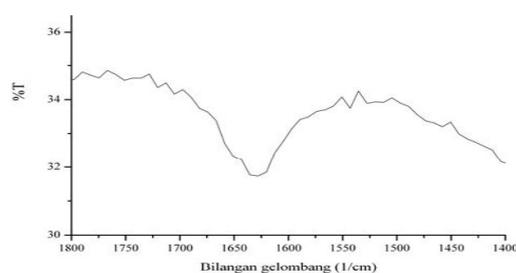
Tabel 1. menunjukkan bahwa keasaman permukaan katalis TCA-ZA yaitu  $2,111 \times 10^{-4}$  mol/g lebih besar dari katalis H-ZA yang hanya sebesar  $1,166 \times 10^{-4}$  mol/g. Hal ini disebabkan karena adanya pengembunan asam trikloroasetat. Adanya pengembunan asam trikloroasetat menyebabkan kenaikan keasaman katalis karena asam trikloroasetat memiliki pasangan elektron bebas sehingga dapat menerima pasangan elektron dari basa adsorbat piridin. Menurut Sutarno, *et al.* (2003), semakin tinggi keasaman suatu padatan (katalis), semakin tinggi pula rasio Si/Al nya.

Adsorpsi piridin di permukaan kerangka katalis kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometri inframerah (FT-IR) untuk dapat membedakan jenis situs asam *Bronsted* dan situs asam *Lewis* di dalam zeolit. Hasil spektrum FT-IR katalis H-ZA pada Gambar 2

dan TCA-ZA disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 2.** Spektrum FT-IR H-zeolit alam (H-ZA)



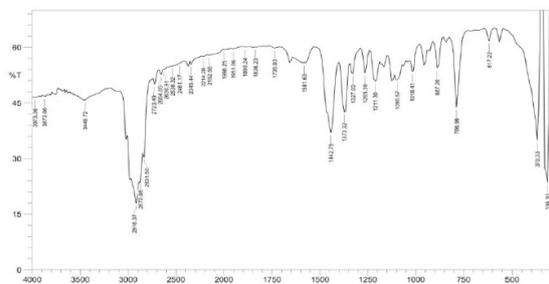
**Gambar 3.** Spektrum FT-IR TCA-zeolit alam (TCA-ZA)

Jenis sisi asam dalam sampel katalis ditentukan dengan menggunakan FT-IR adsorpsi piridin. Adanya sisi asam *Lewis* dapat muncul pada puncak 1450  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan puncak pada 1550 dan 1640  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya sisi asam *Bronsted* (Ryczkowski; 2001). Gambar 2. dan Gambar 3. masing-masing katalis menunjukkan serapan pada bilangan gelombang 1640  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan karakteristik dari situs asam *Bronsted*. Kedua katalis tersebut memiliki situs asam *Bronsted*, namun apabila dilihat dari serapan masing-masing, serapan yang ditunjukkan oleh Gambar 3. lebih lebar dibandingkan dengan serapan Gambar 2, sehingga dapat diperkirakan keasaman situs *Bronsted* pada TCA-ZA lebih tinggi daripada H-ZA.

Dalam penelitian ini bahan yang digunakan adalah hasil isolasi minyak terpenin yang diperoleh dari Perum Perhutani Unit I Jawa Tengah. Analisis struktur senyawa  $\alpha$ -pinena hasil isolasi dilakukan menggunakan spektrofotometer inframerah. Analisis ini didasarkan pada serapan gugus fungsi pada bilangan gelombang tertentu. Hasil analisis FT-IR senyawa  $\alpha$ -pinena disajikan pada Gambar 4.

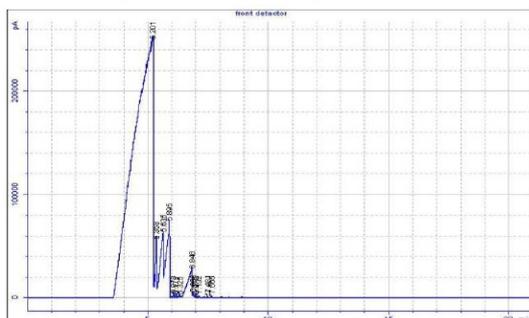
Berdasarkan hasil spektrum FT-IR hasil isolasi minyak terpenin, pada Gambar 4. diketahui terdapat beberapa serapan karakteristik. Puncak pada bilangan gelombang 2916,37  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan C-H alifatik, puncak pada bilangan gelombang

1658,78  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan C=C, puncak pada bilangan gelombang 1442,75  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan  $\text{CH}_2$ , dan puncak pada bilangan gelombang 1373,22  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan  $\text{CH}_3$ .



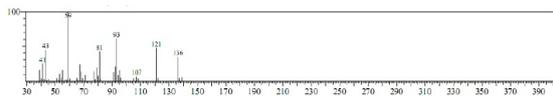
**Gambar 4.** Spektrum FT-IR  $\alpha$ -pinena

Selain identifikasi struktur menggunakan spektroskopi inframerah, dilakukan pula identifikasi kadar  $\alpha$ -pinena menggunakan kromatografi gas. Hasil analisis kromatografi gas senyawa  $\alpha$ -pinena disajikan pada Gambar 5.



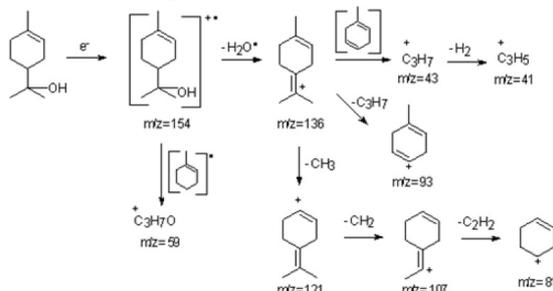
$\text{cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan  $\text{CH}_2$ , puncak pada bilangan gelombang  $1381,03 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan  $\text{CH}_3$ , dan puncak pada bilangan gelombang  $1126,43 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan daerah serapan C-O. Dari puncak-puncak serapan dapat diperkirakan bahwa hasil reaksi tersebut adalah  $\alpha$ -terpineol.

Analisis dengan spektrum massa (MS) bertujuan untuk mengetahui senyawa hasil reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena. Hasil spektrum GC-MS disajikan pada Gambar 7.



**Gambar 7.** Spektrum GC-MS hasil reaksi dengan TCA-ZA 600 mg

Berdasarkan hasil spektrum massa senyawa hasil reaksi, dapat diperkirakan fragmentasi molekulnya seperti Gambar 8.



**Gambar 8.** Fragmentasi molekul senyawa hasil

Senyawa  $\alpha$ -terpineol mempunyai massa molekul  $m/z$  154. Spektrum massa yang diperoleh ternyata ion molekuler dengan  $m/z$  154 tidak terdeteksi oleh spektrometer massa karena ion molekul tidak stabil, tetapi diperkirakan ion molekuler yang terdeteksi adalah fragmen berikutnya yaitu  $m/z$  136 yang merupakan pecahan khas dari suatu alkohol dengan lepasnya satu molekul air.

### Simpulan

Kondisi maksimum reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena adalah dengan katalis TCA-ZA sebanyak 600 mg menghasilkan produk utama berupa  $\alpha$ -terpineol sebesar 58,27%. Pengaruh jumlah katalis pada reaksi ini adalah semakin banyak jumlah katalis maka kadar senyawa hasil reaksi semakin besar. Katalis heterogen TCA-ZA yang dipakai kembali (*reuse*) tidak dapat menghidrasi  $\alpha$ -pinena semaksimal seperti dalam reaksi dan

kondisi yang sama dengan katalis TCA-ZA yang masih baru. Hal ini disebabkan karena kinerja katalis yang mengalami penurunan aktivitas seiring dengan waktu pemakaian katalis.

### Daftar Pustaka

- Aguirre M.R, Sáenz L.D.T, Flores W.A, Sáncea A.R, dan Elguézabal A.A. 2005. Synthesis of terpineol from  $\alpha$ -pinene by homogeneous acid catalysis. *Catalysis Today*. 107-108: 310-314
- Avila M.C, Comelli N.A, Castellón E.R, López A.J, Flores R.C, Ponzi E.N, Ponzi M.I. 2010. Study of solid acid catalysis for the hydration of  $\alpha$ -pinene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 322.(1-2): 106-112
- Bhatia S.P, McGhanty D. Foxenberg R.J, Letizia C.S dan Api A.M. 2008. Fragrance Material Review on Terpineol. *Food and chemical toxicology*. 46: 5275-5279
- Estuti P. 2011. *Transformasi  $\alpha$ -Pinena Melalui Reaksi Hidrasi Menggunakan Katalis Asam dan Zeolit Teraktivasi*. Tugas Akhir II. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam: Universitas Negeri Semarang
- Fleig H. 2005. *Turpentine*. chap. 14. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. Weinheim
- Rodiansono, W. Trisunaryati, dan Triyono. 2007. Pembuatan, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis NiMo/Z dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin. *Berkala MIPA*. 17(2): 43-54
- Ryczkowski J. 2001. IR Spectroscopy in catalysis. *Catalysis Today*. 68: 263-381
- Santos M.G. dan A.F Morgado. 2005. Alpha Terpineol Production From Refined Sulfate Turpentine. *ENPROMER*. Costa verde. RJ. Brazil
- Sutarno, Y. Arryanto dan S. Wigati. 2003. Pengaruh Rasio Mol Si/Al Larutan Prekursor pada Karakter Struktur MCM-41 dari Abu Layang. *Indonesian Journal of Chemistry*. 3 (2): 126-134.
- Utomo, M. Pranjoto dan Endang W.L. 2007. *Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen*. Prosiding Seminar Nasional Penelitian. Pendidikan dan Penerapan MIPA. Jurusan Kimia UNY: Yogyakarta
- Wijayati, N. H.D Pranowo, Jumina dan Triyono. 2011. Synthesis of Terpineol from  $\alpha$ -pinene catalyzed by TCA/Y-Zeolite. *Indo. J. Chem*. 11 (3): 234-237