



HIDRASI α -PINENA MENJADI α -TERPINEOL DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM & TCA/ZEOLIT ALAM

Robi'ah Adawiyah^{*)} dan Nanik Wijayati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Mei 2015
Disetujui Juni 2015
Dipublikasikan Agustus 2015

Kata kunci:
 α -pinena
hidrasi α -pinena
 α -terpineol

Abstrak

Senyawa α -pinena dapat mengalami reaksi hidrasi menjadi terpineol dengan katalis asam. Katalis yang digunakan pada penelitian ini yaitu zeolit alam teraktivasi dan zeolit alam yang diimbun dengan TCA untuk menambahkan sifat keasaman. Reaksi dilakukan dalam labu leher tiga dengan 0,2501 g α -pinena, 2,5 mL aquabides, dan 3,4 mL isopropil alkohol dilengkapi dengan pemanas, termometer, dan pengaduk magnet. Reaksi dilakukan selama 120 menit dengan variasi temperatur 25-30, 45-50 dan 65-70°C untuk setiap jenis katalis yang digunakan. Sedangkan reaksi hidrasi menggunakan katalis TCA/ZA pada temperatur 65-70°C dilakukan variasi waktu 15, 30, 60, 120, dan 240 menit. Hasil analisis GC menunjukkan hasil hidrasi dengan rendemen terbesar yaitu hidrasi dengan katalis zeolit alam teraktivasi dengan kadar 14,11% selama 120 menit. Hasil analisis dengan FT-IR menunjukkan adanya serapan -OH pada 3052,1 cm^{-1} dan C-O pada bilangan gelombang 1128,83 cm^{-1} , memperlihatkan senyawa yang dihasilkan merupakan senyawa alkohol berupa α -terpineol.

Abstract

Alpha pinene hydration reactions can be terpineol with an acid catalyst. The catalyst used in this study are activated natural zeolite and natural zeolite were carried by TCA to add acidity properties. Reactions were performed in a three-neck flask with 0.2501 grams of α -pinene, aquabides 2.5 mL, and 3.4 mL of isopropyl alcohol is equipped with a heater, thermometer, and magnetic stirrer. Reaction was carried out for 120 minutes with the temperature variation 25-30, 45-50 and 65-70°C for each type of catalyst used. While the hydration reaction using catalysts TCA / ZA 65-70°C carried out at a temperature variation of 15, 30, 60, 120, and 240 minutes. The results of GC analysis showed the largest yield results that hydration with hydration with natural zeolite catalysts activated with levels of 14.11% for 120 minutes. The results of the FT-IR analysis showed the presence of -OH absorption at 3052.1 cm^{-1} and CO at wave number 1128.83 cm^{-1} , showing the resulting compound is a compound of alcohol in the form of α -terpineol.

Pendahuluan

Pinus merkusii merupakan tumbuhan asli Indonesia sebagai sumber penghasil getah pinus yang digunakan untuk memproduksi gondorukem dan minyak terpentin (Fachroji; 2009). Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85% α -pinena, kurang 1% camphena, 1-3% β -pinena, 10-18% 3-carena dan limonen 1-3% (Fleig; 2005). α -pinena merupakan komposisi terbesar yang terdapat dalam minyak atsiri terpentin berkisar 70-95% (Agustina; 2000). Transformasi α -pinena menjadi senyawa turunan dari minyak terpentin dapat meningkatkan nilai ekonomis dari minyak terpentin. Terpeneol memiliki bau yang harum dan pada umumnya digunakan sebagai bahan dalam pembuatan parfum, kosmetik, pewangi, sampo, detergen, dan sabun (Bathia, *et al.*; 2008).

α -pinena dapat mengalami reaksi hidrasi menjadi terpeneol secara mudah dengan katalis asam (Aguirre, *et al.*; 2005; Avilla, *et al.*; 2010). Reaksi hidrasi α -pinena dapat dilakukan dengan menggunakan katalis heterogen atau menggunakan katalis homogen. Hidrasi α -pinena menggunakan katalis membran polydimethyl siloxane (PDMS) yang diisi dengan zeolit USY, zeolit beta, dan karbon aktif (Avilla, *et al.*; 2010). Wijayati (2012) telah menghidrasi α -pinena menggunakan katalis asam homogen dengan konversi sebesar 88,21% dan selektivitas untuk α -terpeneol sebesar 87,56% dalam waktu 30 menit dan reaksi pada suhu 70°C.

Menghidrasi α -pinena juga telah dilakukan oleh Wijayati (2011), menggunakan katalis zeolit-Y yang diisi dengan TCA. TCA/zeolit-Y dengan konversi sebesar 66% dan selektivitas untuk α -terpeneol sebesar 55% dalam waktu 10 menit. Agustina (2012) telah menghidrasi α -pinena menggunakan katalis zeolit alam pada temperatur 65°C dengan waktu 120 menit yakni sebesar 60,34%. Reaksi hidrasi α -pinena juga telah dilakukan oleh Amilia (2013) dengan menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dalam waktu reaksi 120 menit pada temperatur 70°C dengan kadar 68,53%.

Berdasarkan uraian diatas, maka dilakukan penelitian mengenai reaksi hidrasi α -pinena menggunakan dua jenis katalis, yaitu katalis zeolit alam dan TCA/zeolit alam, dan melakukan variasi temperatur 25-30, 45-50, dan 65-70°C, dan variasi waktu pada katalis TCA/zeolite alam selama 15, 30, 60, 120 dan 240 menit.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah oven, penyaring vakum, satu set alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, satu set alat refluks, *sentrifuge Centurion GP Series*, Spektrofotometer FT-IR *Perkin Elmer Frontier*, kromatografi gas-spektrometer massa *Shimadzu QP-2010S* dan Gas Chromatography (GC) *Agilent 6820*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak terpentin, aquades, aquabides, aquademin, zeolit alam, TCA, isopropil alkohol, AgNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , HCl, HF, diklorometan, NH_4Cl dengan *grade pro analyst* buatan Merck dan gas N_2 dari *PT. Samator*.

Preparasi dan aktivasi zeolite alam dilakukan dengan merendam 200 g serbuk zeolit alam dengan HF 1% 150 mL selama 30 menit kemudian dicuci dengan aquades. Zeolit bebas HF dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C, dihaluskan kembali. Merendam zeolit bebas HF dengan HCl 6 M, dicuci dengan aquademin sampai ion Cl^- hilang (diuji dengan AgNO_3 1%), zeolit dikeringkan dan dihaluskan kembali. Merendam zeolit bebas ion Cl^- dengan NH_4Cl 1N kemudian dicuci dengan aquademin sampai ion Cl^- hilang (diuji dengan AgNO_3), dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 1 jam. Pengembangan zeolite alam dengan TCA dilakukan dengan menimbang zeolit alam aktif sebanyak 10 g dan menimbang 3,5 g TCA lalu dilarutkan dalam air (hingga seluruh zeolite alam terendam). Campuran dimasukkan dalam erlenmeyer dan dipanaskan sambil diaduk pada suhu 37°C selama 5 jam. Campuran dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 1 jam.

Isolasi minyak terpentin dilakukan dengan cara sebanyak 500 mL minyak terpentin dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan disaring menggunakan kertas saring, selanjutnya ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat air di dalam minyak sampai Na_2SO_4 anhidrat tidak larut lagi dan disaring untuk memisahkan endapan dengan minyak. Minyak terpentin bebas air dalam erlenmeyer dipasang dengan alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan kemudian dipanaskan pada suhu sekitar 50°C. Hasil destilasi diuji dengan FT-IR dan GC.

Reaksi hidrasi α -pinena dilakukan dengan mereaksikan 0,25 g α -pinena, 3,4 mL isopropil alkohol, dan 2,5 mL aquabides ke dalam labu alas bulat leher tiga. Labu dilengkapi pendingin bola, termometer dan pengaduk magnet. Campuran diaduk sambil dipanaskan sampai

temperatur 25-30°C, setelah temperatur tercapai, memasukkan 400 mg katalis zeolit alam. Pengambilan sampel dilakukan setelah katalis ditambahkan pada waktu reaksi 120 menit. Campuran dipisahkan dan dipusingkan selama 15 menit 350 rpm kemudian dimasukkan kedalam corong pisah untuk memisahkan lapisan bawah (fase air) dari lapisan atas (fase organik). Lapisan atas (fase organik) dicuci dengan aquades dalam corong pisah untuk menghilangkan sisa asam. Dinetralkan dengan Na_2CO_3 10% dan dicuci dengan diklorometana kemudian dipisahkan fase organik dengan air hasil pencucian. Ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat sisa air kemudian disaring untuk memisahkan endapan dan dialiri gas N_2 untuk menguapkan sisa pelarut.

Hasil sintesis diuji dengan FT-IR dan GC. Mengulangi semua langkah kerja dengan kondisi temperatur 45-50 dan 65-70°C. Sedangkan untuk katalis TCA/zeolit alam dilakukan variasi waktu yaitu 15, 30, 60, 120 dan 240 menit pada temperatur 65-70°C.

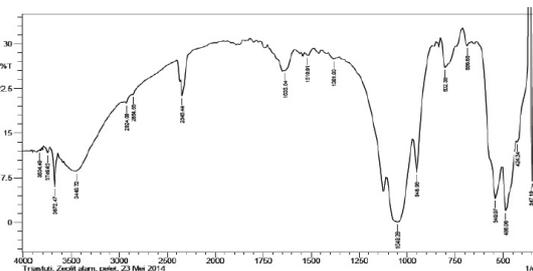
Hasil dan Pembahasan

Zeolit alam pada umumnya memiliki kristalinitas yang tidak terlalu tinggi, ukuran porinya sangat tidak beragam, aktivitas katalitiknya rendah, dan mengandung banyak pengotor (Handoko; 2002). Untuk meningkatkan kinerja dari zeolit maka perlu dilakukan aktivasi. Zeolit alam yang telah dicuci dengan aquades kemudian diaktivasi menggunakan larutan HF 1% yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor dalam zeolit yang belum hilang saat dicuci dengan aquades dan menghilangkan kandungan Si di luar kerangka. Dilanjutkan perendaman dengan HCl 6M untuk dealuminasi dan melepas alumina dari struktur kerangka tetrahedral zeolit.

Berikutnya perendaman dengan NH_4Cl bertujuan untuk menggantikan kation penyeimbang dalam zeolit seperti kation Na^+ dan Ca^{2+} dengan kation NH_4^+ , perlakuan ini menyebabkan terbentuknya NH_4 -Zeolit. Saat dipanaskan NH_3 akan menguap dan meninggalkan ion H^+ pada zeolit alam membentuk H-Zeolit alam. Aktivasi ini dimaksudkan untuk membentuk situs asam *Bronsted* dengan adanya ion H^+ yang menyebabkan situs asam zeolit meningkat.

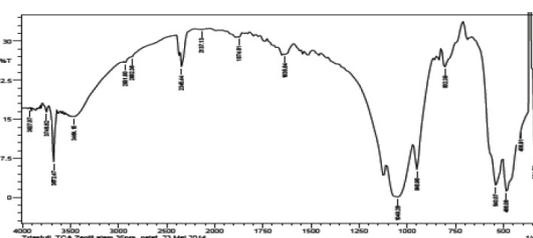
Keasaman untuk tiap adsorben maupun suatu katalis bergantung pada sifat permukaan adsorben maupun katalis tersebut, dimana dapat bersifat asam *Lewis* atau asam *Bronsted*. Jenis sisi asam dalam sampel katalis ditentukan

dengan menggunakan FT-IR-adsorpsi amoniak. Hasil analisis FT-IR pada katalis zeolite alam dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektrum IR zeolit alam teraktivasi

Pada penelitian ini dilakukan reaksi hidrasi dengan dua macam katalis yaitu zeolit alam teraktivasi dan zeolit alam yang diimban atau impregnasi dengan asam trikloroasetat. Impregnasi bertujuan untuk meningkatkan sifat asam zeolit, salah satunya adalah dengan mengembankan suatu asam pada zeolit tersebut. Zeolit alam yang telah teraktivasi, diambil 10 g untuk diimban dengan TCA dengan kadar 35%. Untuk mengembankan TCA kedalam zeolit alam, dilakukan perendaman zeolit alam dalam larutan asam TCA pada temperatur 37°C selama 5 jam. Hasil analisis FT-IR katalis TCA/zeolit alam disajikan dalam Gambar 2.

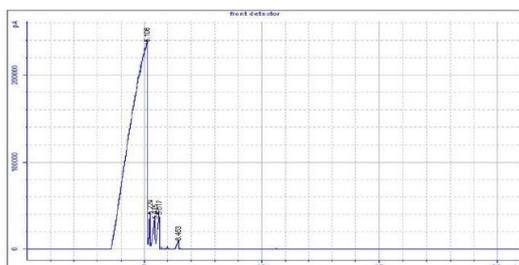


Gambar 2. Spektrum IR TCA/zeolit alam

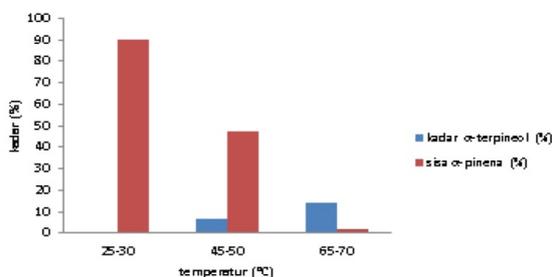
Hasil analisis FT-IR pada Gambar 1. dan Gambar 2. dapat dilihat bahwa pada kedua katalis tersebut terdapat puncak pada 1635 cm^{-1} yang menunjukkan adanya sisi asam *Bronsted*. Hal ini didukung oleh adanya sisi asam *Lewis* dapat muncul pada puncak 1450 cm^{-1} , sedangkan puncak pada 1550 dan 1640 cm^{-1} menunjukkan adanya sisi asam *Bronsted* (Ryczkowski; 2001).

Pengembanan TCA ke dalam zeolit alam sebenarnya bertujuan untuk meningkatkan sifat keasaman dari zeolit alam. Tetapi bila dilihat dari hasil penelitian ini, dapat dikatakan bahwa proses pengembanan atau impregnasi tidak berhasil. Hal ini dimungkinkan karena proses impregnasi yang kurang sempurna justru mengakibatkan permukaan zeolit tidak seragam sehingga hanya sebagian saja yang bisa mengkatalis dengan baik.

α -pinena diperoleh dari hasil isolasi minyak terpenin dengan cara distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil kromatogram GC pada Gambar 3. menunjukkan adanya 5 puncak dengan puncak tertinggi pada waktu retensi 5,106 menit sebagai puncak dari senyawa α -pinena dengan kadar sebesar 94,96%.



Gambar 3. Kromatogram GC α -pinena

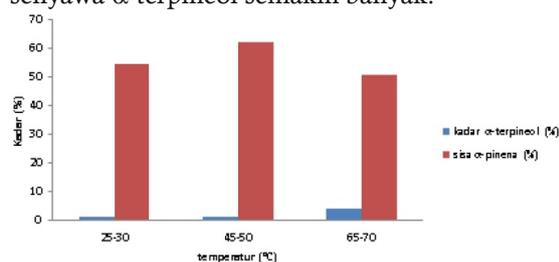


Gambar 4. kadar senyawa α -terpineol dan α -pinena terhadap variasi temperatur pada penggunaan katalis zeolite alam

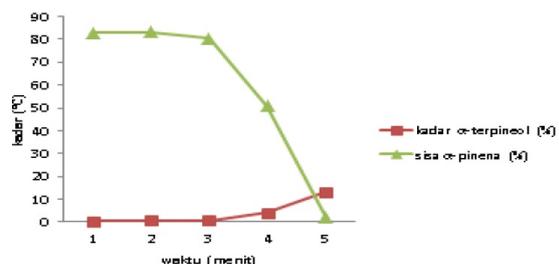
Berdasarkan Gambar 4. dapat diketahui bahwa kadar α -pinena semakin menurun, hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak pula α -pinena yang telah bereaksi dan senyawa α -terpineol semakin banyak dengan kenaikan temperatur mulai dari temperatur 25-30, 45-50 hingga temperatur 65-70°C. Semakin naik temperatur pada reaksi katalitik, energi molekulnya akan semakin tinggi dan menyebabkan faktor penutupan pori kecil. Selain disebabkan karena pengaruh temperatur, pengadukan selama reaksi berlangsung juga tidak kalah penting. Pengadukan yang dilakukan dengan *magnetic stirrer* bertujuan agar semua komponen dapat bercampur secara sempurna. Dari hasil yang diperoleh terlihat bahwa temperatur selama reaksi berlangsung sangat berpengaruh terhadap jalannya reaksi.

Berdasarkan Gambar 5. dapat diketahui bahwa kadar α -pinena dari temperatur 25-30°C menuju temperatur 45-50°C meningkat, itu disebabkan keadaan temperatur yang tidak konstan pada saat melangsungkan reaksi sehingga α -pinena tidak bisa bereaksi sempurna, berbeda dengan keadaan pada temperatur 65-70°C kadar α -pinena semakin menurun dan

senyawa α -terpineol semakin banyak.



Gambar 5. kadar senyawa α -terpineol dan α -pinena terhadap variasi temperatur pada penggunaan katalis TCA/zeolite alam



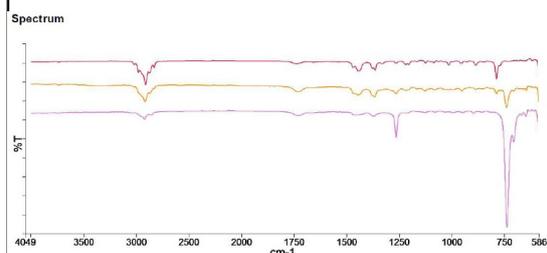
Gambar 6. Kadar α -terpineol dan α -pinena terhadap variasi waktu

Berdasarkan Gambar 6. dapat dilihat bahwa hasil reaksi pada pengambilan cuplikan menit ke 240 menit kadarnya paling tinggi dari menit ke 15, 30, 60, 90, 120 dan 240 dikarenakan lebih banyak α -pinena yang bereaksi. Semakin bertambahnya waktu reaksi, sisa α -pinena semakin berkurang. Dalam penelitian ini, reaksi dengan katalis TCA/zeolit alam dapat dilihat bahwa penurunan kadar α -pinena cukup signifikan. Semakin bertambahnya waktu reaksi, kadar α -pinena sebagai bahan dasar reaksi semakin menurun bahkan hampir habis pada akhir reaksi. Produk α -terpineol yang diharapkan telah terbentuk mulai waktu 15 menit. Kadarnya meningkat sampai pada menit ke 240.

Analisis senyawa dengan FT-IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi senyawa pada hasil hidrasi α -pinena menggunakan katalis zeolite alam dan TCA/zeolite alam pada temperatur 65-70°C dan waktu reaksi 120 menit yang sama. Hasil hidrasi α -pinena tersenut di bandingkan dengan senyawa α -pinena yang digunakan sebagai bahan utama dalam melakukan reaksi hidrasi. Hasil analisis FT-IR pada ketiga senyawa tersebut dapat dilihat pada Gambar 7.

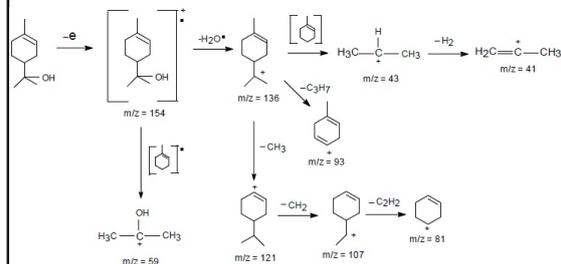
Berdasarkan Gambar 7. menunjukkan perbandingan hasil analisis IR pada α -pinena (A), hasil reaksi hidrasi α -pinena dengan katalis zeolite alam pada temperature 65-70°C (B) dan hasil reaksi hidrasi α -pinena dengan katalis TCA/zeolite alam pada suhu 65-70°C reaksi

selama 120 menit (C). dari ketiga gambar, dapat diketahui bahwa sama-sama mengandung gugus CH alifatik yaitu terdapat bilangan gelombang antara 2800-3000 cm^{-1} . Terdapat pula ikatan OH pada bilangan gelombang 3000-3700 cm^{-1} , yang menunjukkan bahwa ketiga gambar tersebut termasuk senyawa alkohol. Terdapat ikatan C=C yang terdapat pada bilangan gelombang 1600-1700 cm^{-1} , menunjukkan bahwa ketiga gambar tersebut mengandung gugus alkena. Terdapat pula ikatan CH_3 pada ketiga gambar tersebut.



Gambar 7. Spektrum IR α -pinena dan hasil hidrasi α -pinena

Reaksi hidrasi α -pinena menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi menghasilkan senyawa utama berupa α -terpineol dengan massa molekul 154. Hasil spektrum massa merupakan ion molekuler dengan m/z 154 tetapi tidak terdeteksi oleh spektrofotometer. Fragmentasi α -terpineol disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Dugaan fragmentasi senyawa α -terpineol

Simpulan

Berdasarkan hasil yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa hasil kromatogram GC pada hasil reaksi hidrasi α -pinena dengan melakukan variasi temperatur, diketahui bahwa produk α -terpineol terbaik yang dihasilkan kadarnya mencapai 14,11% dengan katalis zeolit alam. Variasi waktu yang dilakukan

menggunakan TCA/zeolit alam dalam reaksi hidrasi α -pinena yang menghasilkan kadar α -terpineol dengan kondisi optimum pada waktu reaksi 120 menit yaitu 4,07%. Penggunaan katalis zeolit alam teraktivasi menghasilkan senyawa α -terpineol yang lebih tinggi dengan kadar 14,11% dibandingkan dengan katalis TCA/zeolit alam yang kadarnya 4,07% pada temperatur (65-70°C) dan waktu reaksi (120 menit) yang sama. Hal ini disebabkan proses pengimpregnasian zeolite alam dengan TCA tidak sempurna.

Daftar Pustaka

- Amilia, N. 2013. *Pengaruh Temperatur Pada Reaksi Hidrasi α -Pinena Menjadi α -Terpineol Sistem Heterogen Dengan Katalis Zeolit Alam Teraktivasi*. Tugas Akhir II. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam: Universitas Negeri Semarang
- Agustina, A. 2000. *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika di Indonesia*. ITB : Bandung
- Agustina, M. 2012. *Uji Aktivitas Senyawa Hasil Hidrasi α -Pinena terhadap Bacillus cereus*. Tugas Akhir II. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam: Universitas Negeri Semarang
- Bhatia, S.P. McGhinty, D. Foxenberg, R.J. Letizia, C.S. dan Api, A.M. 2008. *Fregrance Material Review on Terpineol*. *Food and chemical toxicology*, 46: 5275-5279
- Farhroji, 2009. *The Competitiveness of Indonesia Gum Gondorukem in World Market*. Presented in RSNI discussion at Hotel Atlet Century Park, Jakarta, 11 Agustus 2009
- Fleig, H. 2005. *Turpentine*. chap. 14. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. Weinheim
- Trisunaryanti, W, E. Triwahyuni, dan S. Sudiono. 2005. Preparasi, Modifikasi, dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam. *TEKNOI*, 10(4): 269-282
- Wijayati, N. Harno, D.P, Jumina, dan Triyono. 2011. Synthesis of Terpineol from α -pinene catalyzed by TCA/Y-Zeolit. *Indo. J. Chem*, 11(3): 234-237
- Wijayati, N. Harno, D.P, Jumina, dan Triyono. 2012. Study of Homogeneous Acid Catalysis for the Hidration of α -pinene. *Bio Chemical*, 2(5): 120-123