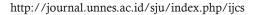


Indo. J. Chem. Sci. 1 (2) (2012)

Indonesian Journal of Chemical Science





PERANAN KATALIS Fe³⁺-ZEOLIT BETA PADA REAKSI SIKLISASI-ASETILASI SITRONELAL MENJADI ISOPULEGIL ASETAT

Indri Saputri*), Edy Cahyono dan Ersanghono Kusumo

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel: Diterima Agustus 2012 Disetujui September 2012 Dipublikasikan November 2012

Kata kunci: Siklisasi-asetilasi sitronelal Fe³⁺-zeolit beta

Abstrak

Studi tentang aktivitas dan selektivitas katalis Fe³⁺-zeolit beta pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat telah dipelajari. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Fe3+zeolit beta terhadap reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat. Katalis yang digunakan adalah Fe^{3+} -zeolit beta yang dipreparasi dengan metode yang meliputi aktivasi H-zeolit beta, pertukaran ion dengan $FeCl_3$ 0,1 M, dan kalsinasi. Karakterisasi katalis meliputi kristalinitas katalis dengan X Ray Diffraction (XRD) dan porositas katalis dengan Surface Area Analyzer (SAA). Sitronelal adalah salah satu senyawa monoterpena yang dapat mengalami reaksi siklisasi-asetilasi dengan katalis homogen dan heterogen. Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis Fe³⁺-zeolit beta menjadi isopulegil asetat menggunakan anhidrida asam asetat di refluks selama 9 jam pada suhu 29°C dan 80°C yang diambil cuplikannya pada waktu 3, 6, dan 9 jam. Produk yang dihasilkan dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC) dan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Hasil analisis GC menunjukkan aktivitas dan selektivitas katalis terbesar dihasilkan oleh Fe3+-zeolit beta pada temperatur 80°C waktu 9 jam dengan menghasilkan aktivitas dan selektivitas sebesar 38,58% dan 8,64% sedangkan analisis GC-MS menunjukkan bahwa terbentuk produk isopulegil

Abstract

The study of catalytic activity and selectivity of Fe3+-zeolite beta in the cyclization-acetylation reaction of citronellal into isopulegil acetate have been studied. The purpose of this study was to determine the activity and selectivity of Fe³⁺- zeolite beta cyclization-acetylation reaction of citronellal catalysis to isopulegil acetate. The catalyst used is Fe³⁺-zeolite beta are prepared by methods that include the activation of H-zeolite beta, ion exchange with FeCl₃ 0,1 M, and calcination. Characterization of catalysts include crystallinity of the catalysts with X Ray Diffraction (XRD) and porosity of the catalyst with Surface Area Analyzer (SAA). Citronellal is one monoterpena compounds that can undergo cyclization-acetylation reaction with homogeneous and heterogeneous catalysts. Cyclization-acetylation reaction of citronellal with Fe³⁺-zeolite beta catalyst to isopulegil acetate using acetic acid anhidride at reflux for 9 hours at temperature of 29°C and 80°C, was taken at 3, 6, and 9 hours. The resulting products were analyzed using Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography - Mass Spectroscopy (GC-MS). The results of GC analysis showed the greatest activity and selectivity of the catalyst produced by Fe3+-zeolite beta at temperatures of 80°C time of 9 hours with the percentage of 38.58% and 8.64%, while GC-MS analysis showed that the product formed isopulegil acetate.

© 2012 Universitas Negeri Semarang

Pendahuluan

Minyak sereh wangi adalah salah satu komersial atsiri Indonesia yang diperoleh melalui proses penyulingan. Menurut Dewan Atsiri Indonesia dan IPB (2009), Indonesia adalah produsen minyak sereh wangi nomor tiga terbesar di dunia setelah Cina dan Vietnam. Minyak sereh mengandung 3 komponen utama yaitu sitronelal, sitronelol, dan geraniol (Sastrohamidjojo, 2002). Sitronelal adalah minyak atsiri dengan nilai ekonomis yang tinggi dan penting dalam dunia industri. Sumber utama minyak tersebut adalah minyak sereh.

Minyak sereh merupakan komoditi disektor agribisnis yang memiliki pasaran bagus dan berdaya saing kuat dipasaran luar negeri. Tetapi tanaman sereh ini masih banyak yang belum diolah lebih lanjut untuk menaikan nilai ekonominya. Di Indonesia sereh wangi hanya berada di daerah Jawa barat dan di Bandungan Jawa Tengah yang mengandung 85-97 % total alkohol, dihitung sebagai geraniol dan 34-45% total aldehida, dihitung sebagai sitronelal. Di dalam perdagangan dikenal juga "Rhodinol" yang merupakan campuran sitronelol geraniol.

Dalam industri parfum, komponen minyak sereh yang banyak digunakan adalah sitronelol dan geraniol, sedangkan sitronelal digunakan secara langsung (priatmoko & sastrohamidjojo, 1991), oleh karena itu sitronelal dapat dimanfaatkan dengan diolah lebih lanjut agar menjadi bahan yang bermanfaat dan dapat digunakan. Isopulegil asetat adalah senyawa fragrans dan perisa yang dapat disintesis melalui satu tahap yaitu siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat atau dua tahap yang meliputi reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol dan asetilasi isopulegol menjadi isopulegil asetat (Cahyono dkk, 2010). Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat menarik untuk dipelajari karena isopulegil asetat dapat digunakan sebagai senyawa antara pembuatan mentol yang banyak dimanfaatkan dalam komponen parfum dan obat-obatan (Sabini, 2006). Sehingga banyak dilakukan siklisasi sitronelal menjadi turunannya seperti isopulegol (Fatimah dkk, 2008) maupun siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat (Cahyono dkk, 2010).

Penggunaan katalis heterogen bisa menjadi suatu alternatif yang sangat menarik dalam industri kimia karena kemudahan dalam pemisahan dan katalis ini dapat digunakan kembali. Selain itu, harga katalis heterogen pada umumnya lebih rendah daripada katalis homogen. Secara lingkungan, penggunaan katalis heterogen juga lebih ramah lingkungan daripada katalis homogen (Triono, 2002).

Dalam penelitian ini akan dipreparasi katalis dari ion logam Fe³⁺ yang diembankan pada zeolit beta. Zeolit beta tersebut diharapkan dapat digunakan sebagai pengemban karena memiliki stabilitas pemanasan yang tinggi, porositas yang baik dan luas permukaan yang besar (Ningrum, 2009). Selain itu ion logam Fe³⁺ dipilih sebagai bahan aktif katalis karena berkaitan dengan belum penuhnya elektron pada orbital d sehingga dapat mempromosikan reaksi katalisis.

Menurut Arvella 2004 dalam Cahyono dkk 2010, hasil sintesis menggunakan zeolit beta lebih selektif dibandingkan dengan menggunakan zeolit lain berdasarkan urutan H-Beta-11 > H-MCM-41 > H-ZSM-5 > SiO_2 . Sedangkan ion logam Fe3+ yang diembankan pada zeolit beta untuk menambah selektifitas katalis berdasarkan urutan logam Zr4+ > Fe3+ > $A1^{3+} > Ce^{3+} > Zn^{2+} > H^{+} > Na^{+}$ yang diembankan pada monmorilonit (Tateiwa dkk, 1997). Selain itu, Fe³⁺ tidak terlalu bahaya dan memiliki harga yang relatif lebih murah dibandingkan Zr4+. Sehingga pada penelitian ini dilakukan siklisasi-asetilasi sitronela1 menggunakan katalis Fe³⁺-Zeolit beta.

Tingginya kebutuhan turunan senyawa sitronelal dan geraniol tersebut mendorong para ilmuan untuk mengembangkan metode sintesis yang bersifat selektif dari Sitronelal. Dalam penelitian ini akan dilakukan konversi sitronelal menjadi isopulegil asetat melalui isolasi minyak sereh dan siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat.

Metode Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sitronelal (E-Merck), Zeolit Beta (Tosoh Corporation), FeCl₃ (E-Merck), AgNO₃ (E-Merck), Anhidrida Asam Asetat (E-Merck).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat refluks, hot plate dan magnetik stirer (Cimarec 2 Termolyne), Penyaring Buchner, Kertas Whatman, Pompa vakum, Kromatografi Gas (GC) (Hewlett Packard 5890 Series II), Kromatografi Gas-Spektrofotometer Massa (GC-MS) 2010), (Shimadzu QP Sentrifuge, X-Ray Difraction (XRD), dan Surface Area Analyzer (SAA).

Preparasi dan Karakterisasi Katalis Fe³⁺-Zeolit Beta dengan cara H-zeolit beta dipanaskan pada oven pada suhu 150°C selama 2 jam sehingga terbentuk H-zeolit beta aktif. Kemudian 5 gram H-zeolit beta aktif direndam dalam 25 mL FeCl₃ 0,1 M selama 24 jam dan diaduk dengan menggunakan stirer. Campuran disaring menggunakan penyaring Buchner dan dicuci dengan aquades. Setelah itu dideteksi dengan larutan AgNO₃ hingga bebas ion Cl-, dihasilkan Fe3+-zeolit beta yang dikeringkan pada suhu 120°C selama 3 jam dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam. Kemudian dilakukan uji karakterisasi katalis yang meliputi uji kristalinitas dengan XRD dan uji porositas digunakan SAA.

Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dilakukan dengan merefluks 7,1 mL sitronelal, 7,0 mL anhidrida asam asetat dan 1 gram katalis dalam labu alas bulat dengan pengadukan pada suhu 29°C dan 80°C. Selama reaksi berlangsung diambil sampel masingmasing sebanyak 1 mL pada jam ke 3; 6; 9 kemudian masing-masing sampel ditambah 1 mL n-Heksan dan air hingga volume menjadi 10 mL dan dipisahkan dengan *centrifuge*. Isopulegil asetat hasil siklisasi dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Hasil dan Pembahasan

Preparasi katalis dilakukan untuk meningkatkan selektivitas dan aktivitas katalis terhadap reaktan sehingga diperoleh produk dengan rendemen tinggi. Salah satu preparasi katalis yang dilakukan adalah dengan memodifikasi katalis H-zeolit beta menjadi Fe³⁺zeolit beta. Untuk mengetahui keberhasilan proses pengembanan katalis dapat dilihat dari analisis sifat-sifat permukaan katalis menggunakan SAA dan kristalinitas katalis menggunakan XRD.

Menurut teori BET (Bruner, Emmert, and Teller), banyaknya gas yang teradsorbsi pada permukaan padatan berbanding langsung dengan luas permukaan, sehingga semakin besar gas nitrogen yang teradsorbsi di permukaan maka luas permukaan semakin besar. Hasil analisis sifat-sifat permukaan katalis menggunakan SAA dapat dilihat pada Tabel 1.

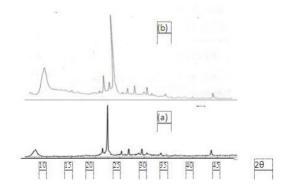
Berdasarkan uji porositas dapat dilihat terjadi peningkatan luas permukaan spesifik yang cukup besar dari 0,452 m2/g pada H-zeolit beta menjadi 12,939 m²/g pada Fe³+-zeolit beta

(Tabel 1). Peningkatan tersebut disebabkan karena terjadinya pembukaan pori zeolit beta yang awalnya masih tertutup oleh pengotor. Selama proses kalsinasi molekul-molekul pengotor seperti air dan gas yang terikat secara kimiawi pada permukaan H-zeolit beta lepas dan membentuk ruang kosong.

Tabel 1. Sifat-sifat permukaan katalis H-zeolit beta dan Fe^{3+} -zeolit beta

Parameter	H-Zeolit Beta	Fe ³⁺ - Zeolit Beta
Luas muka spesifik (m²/g)	0.452	12.939
Volume total (cc/g)	0.015	0.046
Rerata jejari total (Å)	302.826	16.839

Hasil uji porositas juga menunjukkan luas permukaan spesifik H-zeolit beta meningkat setelah dilakukan pertukaran menggunakan ion logam Fe³⁺ menjadi Fe³⁺-zeolit beta. Proses pertukaran ion mengakibatkan terjadinya pengembangan ruang antar lapisan zeolit beta dan terbentuk sistem pori yang baik membentuk luas permukaan semakin besar. pertukaran ion, dilakukan kalsinasi untuk menghilangkan pengotor organik dan air yang masih menempel pada permukaan dan terikat secara kimia pada kerangka Fe³⁺-zeolit beta sehingga meninggalkan ruang kosong. Hal ini menyebabkan pori pada permukaan Fe3+-zeolit beta semakin terbuka dan menyebabkan luas permukaan spesifik pada Fe3+-zeolit beta meningkat. Peningkatan luas permukaan juga menyebabkan volume total pori meningkat dari 0,015cc/g menjadi 0,046 cc/g. Hasil analisis juga menunjukan adanya penurunan rerata jejari pori total karena terbukanya pori berukuran kurang dari 50 nm yaitu dari rerata jejari pori awal 302,826 Å menjadi 16,839 Å. Kristalinitas katalis dapat diketahui dari hasil analisis menggunakan XRD yang ditunjukkan pada Gambar 1.

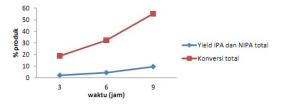


Gambar 1. Perbandingan difraktogram H-Zeolit Beta (a) dan Fe-Zeolit Beta (b)

Puncak tajam H-zeolit beta teramati pada $2\theta = 7.68^{\circ}$ (d= 11.49Å), $2\theta = 21.46^{\circ}$ (d= 4.14Å), dan $2\theta=22,48^{\circ}$ (d=3,95Å) (dapat dilihat pada Tabel 4.2) yang merupakan puncak karakteristik dari zeolit beta sesuai dengan hasil JCPDS (Joint Commite of Powder Diffraction Standart). Pada katalis Fe³⁺-zeolit beta puncak khas ditunjukkan $2\theta = 7,12^{\circ}$ (d=12.41Å),pada $2\theta = 7.42^{\circ}$ (d=11.90Å), $2\theta = 7.98^{\circ}$ (d=11.07Å), dan terbentuk puncak baru pada 2θ=20,51° (d= 4.33). Munculnya puncak khas tersebut pada difraktogram Fe3+-zeolit beta menunjukkan terjadinya penukaran ion oleh ion logam Fe³⁺ pada H-zeolit beta. Terlihat bahwa adanya penurunan intensitas pada beberapa puncak difraktogram Fe³⁺-zeolit beta dibandingkan dengan difraktogram H-zeolit beta. Namun, penurunan ini tidak mempengaruhi kristalinitas dari katalis secara signifikan karena puncakpuncak difraktogram Fe3+-zeolit beta masih runcing yang mengindikasikan bahwa material tersebut merupakan kristalin.

Siklisasi sitronelal dilakukan dengan menggunakan katalis Fe3+-zeolit beta pada temperatur 29°C dan 80°C. Reaksi siklisasiasetilasi sitronelal menggunakan katalis Fe³⁺zeolit beta menghasilkan produk isopulegil asetat (IPA), neo isopulegil asetat (NIPA), dan produk samping lainnya. Yield dari isopulegil asetat (IPA) dan neo isopulegil asetat (NIPA) yang terbentuk semakin meningkat dengan kenaikan waktu reaksi dan temperatur. Peningkatan produk IPA dan NIPA total dipengaruhi oleh kenaikan temperatur, hal ini dapat diketahui dari hasil reaksi pada temperatur 80°C menghasilkan produk yang lebih banyak dibandingkan dengan reaksi pada temperatur 29°C. Hasil terbaik diperoleh pada temperatur 80°C waktu 9 jam dengan hasil IPA dan NIPA total sebesar 9,54% sedangkan pada temperatur 29°C waktu 9 jam IPA dan NIPA total vang dihasilkan sebesar 3,39%. Reaksi pada temperatur 29°C berjalan sangat lambat sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat sulit berlangsung pada temperatur tersebut. Hubungan Yield IPA dan NIPA total (%) terhadap waktu reaksi pada reaksi siklisasiasetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat semakin meningkat dapat dilihat pada Gambar

Konversi produk total yang dihasilkan juga semakin meningkat pada temperatur tinggi dengan waktu reaksi yang semakin lama (Gambar 2). Konversi sitronelal menjadi Produk terbaik pada temperatur 80°C waktu 9 jam sebesar 55,13% sedangkan pada temperatur 29°C waktu 9 jam konversi sitronelal menjadi produk sebesar 8,29%. Konversi total sitronelal menjadi produk masih kurang maksimal sehingga dimungkinkan perpanjangan waktu reaksi atau kenaikan temperatur dapat dilakukan agar semua reaktan sitronelal terkonversi menjadi produk.



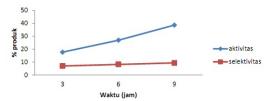
Gambar 2. Hubungan Yield IPA dan NIPA total (%) serta konversi total (%) reaksi siklisasiasetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat pada temperatur 80°C

Siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat membutuhkan katalis yang aktif dan selektif sehingga dapat diperoleh produk dengan rendemen tinggi dan sesuai dengan target yaitu isopulegil asetat. Pada reaksi siklisasi-asetilasi ini digunakan katalis Fe³+-zeolit beta yang menghasilkan produk dengan aktivitas dan selektivitas cukup tinggi.

Aktivitas reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menggunakan katalis Fe³⁺-zeolit beta meningkat dengan semakin bertambahnya waktu reaksi dan temperatur tinggi. Pada reaksi ini produk yang dihasilkan masih sangat rendah karena masih tersisa reaktan sitronelal vang cukup banyak sehingga dimungkinkan sitronelal masih dapat bereaksi dengan penambahan waktu lebih dari 9 jam. Hasil yang memberikan aktivitas pembentukan IPA dan NIPA total terbaik yaitu pada temperatur 80°C waktu 9 jam sebesar 38,58% sedangkan pada temperatur 29°C waktu 9 jam sebesar 8,64%. Kecilnya aktivitas ini dapat dilihat dari masih terdapat banyak sisa sitronelal pada analisis menggunakan GC pada waktu reaksi 9 jam sebesar 39,4%. Hubungan aktivitas dan selektivitas (%) terhadap waktu reaksi pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat semakin meningkat dapat dilihat pada Gambar 3.

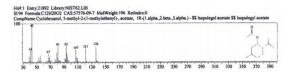
Selain itu, dapat ditunjukan pada Gambar 3. bahwa selektivitas reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menggunakan katalis Fe³⁺-zeolit beta meningkat dengan semakin lama waktu reaksi. Pada reaksi ini selektivitas yang dihasilkan masih cukup rendah karena masih banyak

produk samping yang juga ikut terbentuk menjadi produk hasil konversi sitronelal sehingga perlu digunakan katalis yang lebih selektif agar produk yang dihasilkan merupakan isopulegil asetat.



Gambar 3. Hubungan aktivitas dan selektivitas (%) terhadap waktu reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat pada temperatur 80°C

Hasil analisis menggunakan GC-MS dapat diketahui terbentuk produk isopulegil asetat dan neo isopulegil asetat pada waktu retensi 12.383 dan 12.518. Untuk mengetahui terbentuknya produk isopulegil asetat dapat dilihat dari hasil analisis menggunakan GC-MS pada waktu retensi 12.383 terbentuk fragmentasi 136, 121, 107, 93, 81, 67, 43, 41 yang menunjukan fragmentasi isopulegil asetat. Fragmentasi pada retensi 12.383 tersebut dapat menunjukkan bahwa reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat menghasilkan produk isopulegil asetat walaupun dengan rendemen yang masih rendah dan masih terdapat banyak sisa reaktan sitronelal. Spektra massa isopulegil asetat ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektra massa isopulegil asetat

Berdasarkan data spektra massa dapat diperkirakan fragmentasi isopulegil asetat pada Gambar 5.

$$\begin{array}{c} -\mathbf{c} \\ -\mathbf{c} \\$$

Gambar 5. Fragmentasi isopulegil asetat

Isopulegil asetat mempunyai massa molekul m/z=196. Spektrum massa yang diperoleh tidak terdeteksi oleh spektrometer massa, tetapi diperkirakan ion molekul yang terdeteksi adalah fragmen berikutnya yaitu pada m/z=136. Dalam spektrometer massa, reaksi pertama suatu molekul adalah ionisasi awal (pengambilan sebuah elektron). Hilangnya sebuah elektron menghasilkan ion molekul (Fessenden & Fessenden, 1996). Puncak pada m/z=136 terjadi karena adanya pelepasan asetat. Dengan lepasnya radikal metil dari m/z=136, maka muncul puncak m/z=121. Puncak pada m/z=93 muncul dengan lepasnya molekul C2H4. Puncak pada m/z=81 muncul karena lepasnya CH2. Sedangkan puncak pada m/z=43 terbentuk karena lepasnya isopulegol sehingga terbentuk ion asetilium.

Simpulan

Simpulan yang diperoleh dari hasil penelitian tersebut adalah didapatkan padatan katalis Fe³⁺-zeolit beta memiliki luas permukaan spesifik 12,939 m²/gram, rerata jejari pori 16,84 Å, dan berdasarkan hasil XRD pertukaran ion logam Fe³⁺ tidak merusak kristalinitas zeolit beta. Presentase produk isopulegil asetat paling besar pada temperatur 80°C dan waktu 9 jam sebesar 5,13%.

Daftar Pustaka

Cahyono, E., M. Muchalal., Triyono & Harno, D.P. 2010. Kinetic Study Cyclisation-Asetilation of (R)-(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite as Solid Solvent. *Indonesian Journal of Chemistry*, vol 10:194-198.

Dewan Atsiri Indonesia dan IPB. 2009. *Minyak Atsiri Indonesia*. http:///www.Minyak/Atsiri/Indonesia.ht ml . [13 November 2011].

Fatimah, Is., Dwiarso R. & Torikul H. 2008. Perenan Katalis TiO2/SiO2-Mormorillonit pada reaksi konversi sitronellal menjadi isopulegol. *Reaktor*. vol.12 No. 2. Hal: 83-89.

Fessenden, R. J. & Fessenden, J. S. 1996. *Kimia Organik. Edisi Ketiga. Jilid 2*. Diterjemahkan oleh A.H. Pudjaatmaka. 1992. Jakarta: Erlangga.

Ningrum, N. S. 2009. Pengkajian Pengaruh Penambahan Nikel dan Krom Pada Katalis Berbasis Besi Untuk Pencairan Batubara. Vol 5. No 3. *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara*. Bandung.

Priatmoko, H. Sastrohamidjojo. 1991. Sintesis Mentol dari Sitronelal Hasil Isolasi Minyak Sereh. Jogjakarta. FMIPA UGM.

Sabini, D. 2006. Aplikasi Minyak Atsiri pada Produk Home Care dan Personal Care, Konverensi Nasional Minyak Atsiri 2006. Solo.

Sastrohamidjojo, H. 2002. Kimia Minyak Atsiri.

I Saputri / Indonesian Journal of Chemical Science 1 (2) (2012)

Yogyakarta: FMIPA UGM.

Tateiwa, J., Kimura, A., Takasuka, M., & Uemura, A. 1997. Metal Cation-Exchanged Montmorillonite (Mn+-Mont)-Catalysed Carbonyl-ene Reactions. *Journal Chemistry. Soc; Perkin Trans.* 1: 2169-2174.

Triyono. 2002. *Kimia Katalis*. Yogyakarta: FMIPA UGM.