Indo. J. Chem. Sci. 15 (3) (2026)

Indonesian Journal of Chemical Science

http://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs

Sintesis Vanillin (4-Hidroksi-3-Metoksi-Benzaldehid) Dari Eugenol Dengan Polimer Beta-Siklodekstrin Sebagai Katalis Transfer Fase

Aida Fuaizatunnisa✉, Nanik Wijayati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50275

Info Artikel

Diterima: 22-06-2026

Disetujui: 16-07-2026

Dipublikasikan: 13-11-2026

Keywords:
Isolasi Eugenol
Beta-siklodekstrin polimer
Oksidasi eugenol

Abstract

This research carried out the synthesis of vanillin obtained by the oxidation reaction of eugenol using beta cyclodesctrin (β-CD) as a polymerized phase transfer catalyst. In eugenol there is an allyl group which is converted into isoeugenol and then transformed into an aldehyde group which is the functional group of vanillin. Polymerization is carried out by polycondesation using polyvinyl alcohol (PVA) polymer material. FTIR characterization was carried out on the polymerization results. In beta cyclodextrin polymer (β-CDPP) an absorption band appears at 1737 cm-1 which is the stretching vibration of the ester group. Meanwhile, when viewed from SEM, the surface structure is spongy and hollow. In this case, this research succeeded in producing a beta cyclodextrin polymer catalyst which was then used as a catalyst for the oxidation process of eugenol to vanillin. This oxidation process uses the oxidizers H_2 O_2 and NaHCO_3. This research was carried out with variations of β-CDPP. The best result was 0.12 gr, resulting in decreased activity with the number of catalysts and selectivity increased to 8.59%. Then, from the best results, a repeat experiment was carried out using time variations. Variations of 6, 12, and 18 hours did not form any vanillin, whereas in the 24 hour variation of GC results vanillin was formed at a retention time of 41,509 minutes. The results of the 24 hour time variation research show that the percent area is 0.01557. So it can be said that the longer the reaction time, the better the results of the eugenol transformation.

Abstrak

Penelitian ini dilakukan sintesis vanillin yang diperoleh dengan reaksi oksidasi eugenol menggunakan beta siklodesktrin (β-CD) sebagai katalis transfer fase yang dipolimerisasi. Pada eugenol terdapat gugus alil diubah menjadi isoeugenol kemudian di transformasi menjadi gugus aldehid yang merupakan gugus fungsi vanillin. Polimerisasi dilakukan dengan cara polikondesasi menggunakan bahan polimer polivinil alkohol (PVA). Pada hasil polimerisasi dilakukan karakterisasi FTIR. Pada beta siklodekstrin polimer (β-CDPP) muncul pita serapan pada 1737 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur dari gugus ester. Sedangkan jika dilihat dari SEM struktur permukaannya berbentuk menjadi spons dan berongga. Penelitian ini berhasil menghasilkan katalis beta siklodekstrin polimer yang kemudian digunakan sebagai katalis proses oksidasi eugenol menjadi vanillin. Proses oksidasi ini menggunakan oksidator H_2O_2 *dan* $NaHCO_3$. Penelitian ini dilakukan dengan variasi β-CDPP. Hasil terbaik yaitu 0,12 gr, dihasilkan aktivitas menurun dengan banyaknya katalis dan selektivitas yang meningkat menjadi 8,59%. Kemudian dari hasil terbaik dilakukan percobaan ulang menggunakan variasi waktu. Variasi dari 6, 12, dan 18 jam tidak terbentuk adanya vanilin sedangkan pada variasi 24 jam dari hasil GC terbentuk vanilin pada waktu retensi 41.509 menit. Hasil penelitian variasi waktu 24 jam menunjukkan persen area sebesar 0.01557. Maka dapat dikatakan semakin lama waktu reaksi maka semakin bagus hasil dari transformasi eugenol.

© 2026 Universitas Negeri Semarang

✉ Correspondence address:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: aidafuai99@students.unnes.ac.id

p-ISSN 2252-6951
e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Kehidupan manusia saat ini tidak terlepas dari penggunaan plastik untuk kebutuhan sehari-hari ataupun untuk

Secara umum senyawa aromatik sangat penting dalam bidang makanan dan kimia. Salah satunya yaitu vanillin atau 4-Hidroksi-3-Metoksi-benzaldehid, merupakan senyawa penyedap yang memberikan rasa vanilla (Krasaekoopt & Jongyin, 2017). Vanillin dimanfaatkan secara luas dalam industri aroma karena dapat diaplikasikan pada bidang makanan, farmasi, kosmetik, dan industri *fine chemical* (Franco et al., 2017). Potensi besar vanillin sebagai agen penyedap disadari pertama pada peradaban Maya dan Aztec (orang pra-Clumbus) karena memiliki kemampuan meningkatkan rasa cokelat (Yépez *et al.*, 2016). Karena meningkatnya permintaan untuk makanan yang sehat dan alami, vanillin ada yang diproduksi dari bahan baku alami dan biotransfromasi (Priefert et al., 2001). Namun hanya diperkirakan kurang dari 1% dari total produksi vanillin dunia sekarang berasal dari kacang alami dan sisanya adalah sebagian besar dari proses kimia (García-Bofill et al., 2019).

Secara alami, vanillin diperoleh dengan proses fermentasi buah vanilla dengan waktu yang lama. Namun hasil yang didapatkan dengan proses ini hanya menghasilkan 2-3% vanillin murni. Produksi vanillin sintetik yang diperoleh dari lignin juga sudah dibatasi oleh negara-negara, *sehingga perlu dicari senyawa alternatif untuk sintesis vanilin (Wibowo et al., 2010).* Berkaitan dengan hal tersebut, salah satu cara yang memiliki potensi dapat digunakan pada skala industry namun dapat didapatkan pada skala laboratorium yaitu dengan cara oksidasi eugenol.

Eugenol banyak didapatkan pada tanaman cengkeh. Sahin *et al*., (2017) melakukan penelitian terhadap eugenol yang didapatkan dari ekstrak cengkeh (kuncup cengkeh). Selain itu juga dilakukan oleh Riffe *et al.*, (2019), mengekstrak eugenol dari cengkeh dengan menggunakan destilasi uap. Eugenol dipisahkan dengan pelarut toluene melalui corong pisah. Hasil ekstraknya menghasilkan eugenol 80-90%.

Telah banyak dilakukan penelitian transformasi eugenol dengan berbagai katalis, namun ada kelemahan dari reaksi tersebut antara lain produknya sulit diisolasi, dan biaya produksi tinggi karena banyak menggunakan pelarut, serta perbedaan fasa pereaksi membuat hasil tidak maksimal. Pada penelitian ini terjadi reaksi oksidatif antara eugenol dengan oksidator hidrogen peroksida (H_2O_2) dan natrium bikarbonat ($NaHCO_3$). Eugenol memiliki bentuk cair (Widayat *et al*., 2012), dan diketahui oksidator hidrogen peroksida (H_2O_2) memiliki bentuk seperti cairan bening agak lebih kental. Kedua pereaksi ini tidak dapat bercampur dengan mudah, maka dibutuhkan katalis yang dapat menyatukan keduanya. Beta-siklodekstrin berperan sebagai katalis transfer fase. Struktur siklodekstrin yang berbentuk seperti silinder dengan permukaan luarnya bersifat hidrofilik sedangkan bagian dalam rongganya bersifat nonpolar sehingga akan memungkinkan terjadinya reaksi oksidasi. Penggunaan β-siklodekstrin sebagai katalis transfer fase memiliki kelemahan, terutama dalam aplikasi komersial yaitu cara untuk memisahkan katalis dari campuran reaksi, sejumlah besar pelarut harus digunakan. Oleh karena itu, β-siklodekstrin diimobilisasikan ke dalam polimer sebagai katalis transfer fase padat cair. Hal tersebut dikarenakan sifatnya yang mudah didaur ulang, pemulihan yang mudah, dan biaya yang murah (Crini & Morcellet, 2002). Pada penelitian ini siklodekstrin dipolimerisasi dengan 2 variasi yang berbeda yaitu epiklorohidrin dan polivinil alkohol. Dengan bahan tersebut akan memberikan struktur polimer yang lebih longgar. Polimer mempertahankan kadar air yang tinggi dan memiliki sifat mekanik yang lebih baik. Ukuran rongga sekunder meningkat dan menghasilkan produk yang lebih cepat dan lebih tinggi (Crini & Morcellet, 2002).

Pemilihan oksidator pada proses sintesis vanillin ini menggunakan oksidator hidrogen peroksida (H_2O_2) dan natrium bikarbonat ($NaHCO_3$). Oksidator H_2O_2 digunakan sebagai zat pengoksidasi *green chemistry* karena menghasilkan air atau oksigen sebagai produk degradasi sehingga prosesnya ramah lingkungan. Namun H_2O_2 adalah oksidan yang lemah tanpa adanya aktivator (Yang *et al*., 2012). Natrium bikarbonat ($NaHCO_3$) merupakan jenis bikarbonat yang lebih reaktif, sehingga H_2O_2 teraktivasi dengan adanya bikarbonat (Jawad *et al*., 2016). Penelitian serupa pernah dilakukan oleh Dongpo *et al*. (2015) yang menggunakan $NaHCO_3$ dan H_2O_2 sebagai oksidator, serta turunan siklodekstrin yang direaksikan dengan stirena. Hasil produk fenilosirena dipengaruhi oleh jumlah penambahan hidrogen peroksida. Pada konversi stirena dan hasil 2-fenilosirena meningkat dengan meningkatnya jumlah hidrogen. Namun dijelaskan, penambahan siklodekstrin terlalu banyak akan menurunkan hasil produk.

Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis vanillin melalui oksidasi eugenol menggunakan katalis beta-siklodekstrin polimer (β-CDPP) dengan polivinil alkohol (PVA) sebagai bahan polimerisasi. Eugenol diperoleh melalui isolasi dari minyak cengkeh menggunakan destilasi fraksinasi, kemudian dioksidasi dengan oksidator H_2O_2 dan $NaHCO_3$. Variasi dilakukan terhadap massa β-CDPP dan waktu reaksi untuk menentukan kondisi optimum sintesis. Kebaruan penelitian ini terletak pada penggunaan β-CDPP berbasis PVA sebagai katalis transfer fase padat-cair dalam oksidasi eugenol menjadi vanillin, yang berbeda dari

penelitian sebelumnya (Dongpo et al., 2015; Yang et al., 2012) yang menggunakan turunan siklodekstrin terlarut atau katalis heterogen konvensional. Pendekatan polimerisasi dengan PVA diharapkan menghasilkan katalis yang mudah dipisahkan, dapat didaur ulang, dan memiliki selektivitas lebih tinggi terhadap produk vanillin.

.

Metode

Isolasi Eugenol dari Minyak Cengkeh

Isolasi eugenol dari minyak cengkeh yakni sebanyak 250 mL minyak cengkeh dimasukkan ke dalam labu alas bulat dengan kapasitas labu sebesar 500 mL. rangkaian alat destilasi fraksinasi dirangkai dan bagian luar labu alas hingga kolom fraksinasi dibungkus dengan alumunium foil. Suhu pemanasan diatur pada 120–150 °C pada tekanan 3 mmHg selama 6–8 jam. Pemilihan rentang suhu ini didasarkan pada titik didih eugenol (254 °C pada tekanan atmosfer) yang akan menurun secara signifikan pada kondisi vakum, sehingga eugenol dapat terdestilasi tanpa mengalami dekomposisi termal (Widayat et al., 2012). Fraksi eugenol (fraksi III) diambil dan dianalisis menggunakan GC. Kondisi operasional GC: kolom CBP-5, suhu injektor 290 °C, suhu detektor 290 °C, program suhu kolom 100 °C (10 menit) naik 10 °C/menit hingga 250 °C (20 menit), gas pembawa helium (He), tekanan 50 kPa, dan laju alir 10 mL/menit.

Persiapan Polimerisasi Beta Siklodekstrin

Sekitar 10 gr b-CD, 5 gr asam sitrat monohidrat, 0,25 gr natrium dihidrogen fosfat, 0,5 gr PVA dan 25 mL air dicampur dibeker glass diatas magnetit stirrer pada suhu 110℃ dengan kecepatan 500 rpm. Diaduk hingga membentuk larutan kental seperti bubur. Kemudian dipindah ke dalam cawan kultur dan dioven dengan suhu 140℃ selama 2,5 jam. Hasil setelah dioven di gerus kasar lalu dimurnikan dengan aseton dan air berulang kali. Digerus kembali hingga halus. Dikeringkan pada suhu ruang dalam desikator. Disimpan didalam wadah tertutup rapat.

Polimer yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan FTIR dan SEM.

Selektif Oksidasi Vanillin Dari Eugenol

Oksidasi katalitik eugenol dilakukan dengan katalis β-siklodekstrin polimer 0,06 gr dicampurkan dengan eugenol 0,204 gr yang dilarutkan dalam air deionisasi 25 mL ditambahkan ke dalam labu leher tiga 100 mL dilengkapi dengan kondensor refluks dan pengaduk magnet. Campuran kemudian dipanaskan pada suhu 70°C selama 10 jam, sebelum dicampur dengan larutan H_2O_2 **5 mL** yang mengandung $NaHCO_3$ 0,168 g, yang ditambahkan ke campuran reaksi setetes demi setetes dengan terus diaduk. Sampel diambil, setelah itu diekstraksi dengan etil asetat 15 mL. Kemudian sampel disentrifugasi, supernatan dianalisis dan diidentifikasi oleh kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS) (Yang et al., 2012).

Dalam penelitian ini dilakukan dengan berbagai variasi massa β-siklodekstrin polimer.

Tabel 1. Variasi β-CDPP

No.	Eugenol	$NaHCO_3$	H_2O_2	β-CDPP
1.	0,204 gr	0,168 gr	5 mL	-
2.	0,204 gr	0,168 gr	5 mL	0,06 gr
3.	0,204 gr	0,168 gr	5 mL	0,08 gr
4.	0,204 gr	0,168 gr	5 mL	0,10 gr
5.	0,204 gr	0,168 gr	5 mL	0,12 gr

Karakterisasi

Fourier Transformation Infrared (FT-IR)

Pengukuran dan karakterisasi spectrum vibrasi sampel menggunakan spekstroskopi urier Transform Infrared merk Perkin Elmer FT-IR model: Fourtier S/N:6772 software spectrum 100 Perkin Elmer. Sampel dit umbuk menjadi bubuk dengan lumping dan alu, kemudian ditimbang menggunakan neraca analitik, dan dicampur dengan bubuk KBr spektroskopi kemudian dilakukan penggerusan hingga homogen, setelah homogen dimasukkan kedalam disc cetakan pembuat pellet dan ditekan menggunakan pompa hidrolik, diatur ketebalan sesuai skala yang ada pada tuas pompa hidroliknya, kemudian dilakukan pengepresan. Hasil pengepresan pellet sampel-KBr yang bagus yaitu tidak buram dan jernih (Sulistyani, 2017).

Gas Chromatography-Mass Spektroscopy (GC-MS)

Kondisi operasi GC-MS menggunakan jenis pengionan (EI) (electron impact) 70 ev, jenis kolom CBP-5, temperatur injector 290 ℃, temperatur detektor 290℃, temperatur kolom 100℃ (10 menit) 10℃/mnt,

250℃ (20 menit), gas pembawa Helium (He), tekanan 50 kPa dan flow 10 mL/mnt. Waktu retensi standar untuk eugenol 16,608 menit (Prianto et al., 2013).

Scanning Elektron Microcopy (SEM)

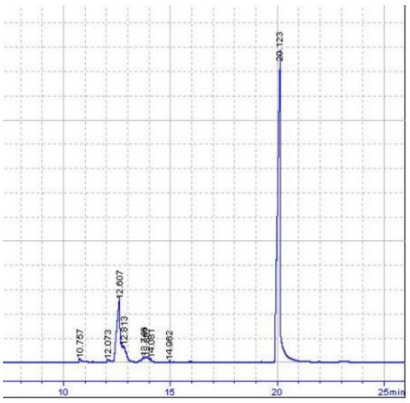
Alat SEM yang digunakan yaitu jenis SEM EDX (Phenom Pro X) yang ada lab. Fisika. EDX berfungsi untuk menganalisis permukaan dan mengidentifikasi komposisi yang diharapkan (Zeng, 2017). Sampel yang akan dianalisis dilakukan dehidrasi terlebih dahulu untuk memperkecil kadar air sehingga tidak mengganggu proses pengamatan.

Hasil dan Pembahasan

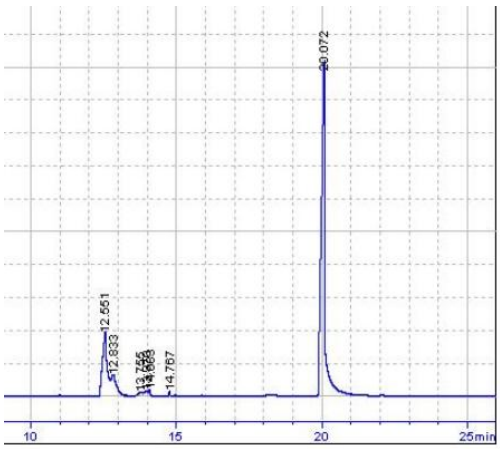
Isolasi Eugenol dari Minyak Cengkeh

Pembuatan gliserol dilakukan melalui proses transesterifikasi minyak jelantah dengan penambahan metanol dan katalis NaOH. Proses ini melibatkan reaksi kimia antara minyak jelantah dan alkohol

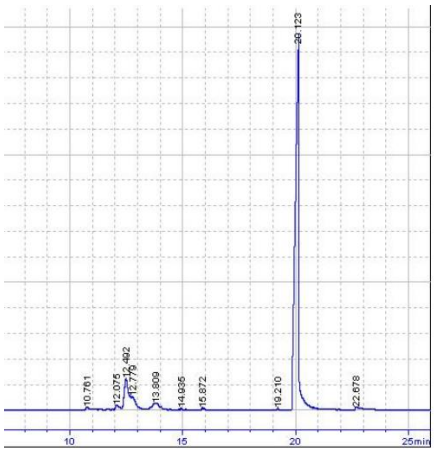
Penelitian diawali dengan melakukan isolasi eugenol yang disuling dari minyak cengkeh. Minyak cengkeh didapatkan dari proses penyulingan yang dilakukan di desa Lerep Ungaran. Minyak ini memiliki karakteristik berbau seperti rokok, berwarna coklat serta terasa panas jika terkena kulit. Proses distilasi dilakukan di laboratorium organik kimia UNNES yang berlangsung selama 10 jam. Minyak yang digunakan sebanyak 250 mL. Hasil destilat kemudian dikarakterisasi menggunakan GC untuk mengetahui kadar eugenol yang didapatkan dari hasil sebelum dipisahkan dengan distilasi fraksinasi.



Gambar 1. Hasil analisis GC minyak cengkeh



Gambar 2. Hasil analisis GC eugenol



Gambar 3. Hasil analisis GC redestilasi

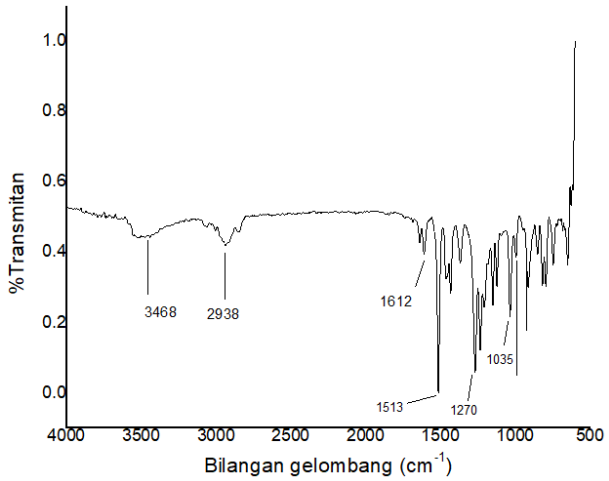
Hasil GC menunjukkan yang memiliki puncak tertinggi yaitu pada waktu retensi 20,12 menit dengan area sebesar 73,26%. Waktu retensi tersebut merupakan senyawa eugenol yang hendak dipisahkan dari minyak cengkeh. Hasil destilat eugenol dipisahkan lagi dengan distilasi fraksinasi vakum kemudian dianalisis dengan GC. Hasil analisis GC yang kedua (Gambar 2) menunjukkan ada beberapa puncak-puncak

lain yang tidak diinginkan masih muncul, dan untuk puncak eugenol mengalami pergeseran menjadi 20,07 menit dengan area sebesar 73,63 %. Pada waktu retensi 20,07 menit (senyawa eugenol), kenaikan % area hanya sebesar 0,37% (dari 73,26% menjadi 73,63%). Kenaikan ini tidak signifikan, yang mengindikasikan bahwa distilasi pertama belum efektif memisahkan eugenol dari pengotor. Oleh karena itu, dilakukan redestilasi untuk meningkatkan kemurnian. Dengan cara yang sama kemudian dilakukan karakterisasi dengan menggunakan GC.

Pada hasil redestilasi eugenol (Gambar 3) terjadi kenaikan %area dengan kenaikan pada waktu retensi 20,12 menit. Waktu retensi mengalami pergeseran dari 20,07 menjadi 20,12 menit, waktu retensi ini mirip dengan waktu retensi senyawa eugenol pada minyak cengkeh sebelum didistilasi. Proses redistilasi dilakukan selama 6 jam dengan rentang suhu 100-130°C. Hasil redestilasi belum mencapai kemurnian 90%. Meskipun demikian, berdasarkan kesesuaian waktu retensi dengan literatur (Ngadiwiyana, 2008) dan karakterisasi FTIR (Gambar 4), senyawa hasil isolasi diidentifikasi sebagai eugenol.

Isolasi Senyawa Eugenol Analisis FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Analisis spektrofotometer inframerah (IR) juga dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi apa saja yang ada dalam senyawa tersebut. Hasil analisis spektrofotometer inframerah dari eugenol redetilasi ini dapat diamati pada gambar 4 dan diinterpretasikan pada tabel 1.



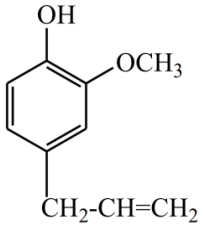
Gambar 4. Spektrum IR Hasil Redestilasi

Pada spektrum FTIR dari eugenol hasil redestilasi gugus hidroksil (-OH) yang lebar terletak pada bilangan gelombang 3468 cm^{-1}. Adanya serapan pada 1612 cm^{-1} merupakan pita serapan untuk gugus alkena (C=C). Serapan pada bilangan gelombang 1035 cm^{-1} menunjukkan gugus fungsi tak jenuh dari eugenol, yaitu gugus vinil (-C=CH_2-). Selain itu juga ada gugus aromatis (C=C) pada bilangan gelombang 1513 cm^{-1} , dan gugus eter (C-O-C) pada bilangan gelombang 1270 cm^{-1}.

Tabel 1. Interpretasi Spektrum FT-IR Hasil Redestilasi Eugenol

Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Eugenol	Pustaka (Pavia, 2009)	
3468	3000-3600	-OH
1612	1635	C=C (alkena)
1513	1500-1600	C=C (aromatis)
1080	1080-1300	C-O (eter)
995	900-1040	-C=CH_2- (gugus vinil)

Berdasarkan hasil spektrofometer inframerah (FT-IR) dapat disimpulkan bahwa senyawa tersebut adalah eugenol dengan struktur pada gambar 4.7. Hasil eugenol ini nanti yang kemudian akan digunakan untuk transformasi selektif eugenol menjadi vanillin.



Gambar 5. Struktur Eugenol

Katalis Beta Siklodekstrin Polimer.

Katalis pada penelitian ini yaitu dari bahan dasar siklodekstrin. Keistimewaan dari siklodesktrin yaitu memiliki struktur seperti cincin dan memiliki kemampuan menampung molekul guest ke dalam rongga siklodekstrin (Bilensoy, 2011). Rongga siklodekstrin bersifat hidrofobik dan non-polar yang berisi atom oksigen dan hidrogen. Sehingga menyebabkan lingkungan yang ada didalam rongga relatif hidrofobik dan dapat menangkap bahan bersifat non-polar (Crini, 2013). Siklodekstrin terdapat 3 jenis pada umumnya yaitu α, β, dan γ. Masing-masing memiliki diameter rongga yang berbeda-beda yaitu 0,57; 0

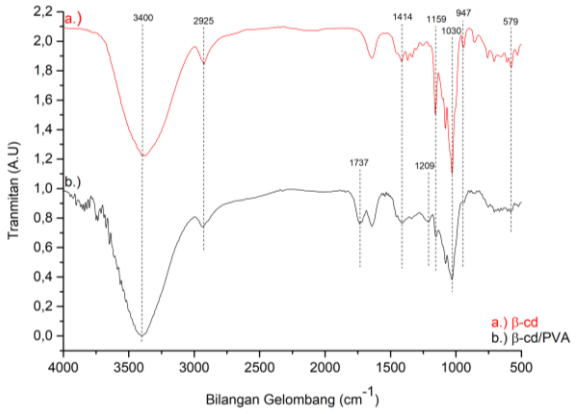
,78; dan 0,95 nm (Tang et al.2018). Siklodekstrin pada penelitian ini berjenis beta siklodekstrin. Karena beta siklodekstrin harganya lebih murah, memiliki tingkat kelarutan yang rendah dalam air dibandingkan dengan siklodekstrin yang lain, selain itu beta siklodekstrin memiliki 7 unit α(1,4)-linked-glucopyranose dimana ukuran rongga diameternya sama dengan eugenol sehingga lebih efektif untuk transformasi eugenol menjadi vanillin.

Katalis pada penelitian ini dibuat dengan menggunakan bahan polimerisasinya yaitu dengan menggunakan bahan polimer polyvinyl alcohol (PVA). Dibuat menjadi polimer supaya katalis dapat memberikan struktur yang lebih longgar sehingga akan mempermudah dalam proses reaksi. Dilakukan variasi massa katalis β-CDPP (0,06; 0,08; 0,10; dan 0,12 g) serta variasi waktu reaksi (6, 12, 18, dan 24 jam) untuk mengevaluasi selektivitas dan aktivitas katalis dalam proses transformasi ini.

Polimer beta siklodekstrin ini disintesis dengan polikondensasi. Pada sintesis ini menggunakan asam sitrat sebagai zat pengikat silang, natrium dihidrogen fosfat ($NaHPO_4$) sebagai katalis dan PVA sebagai aditif. Hasil sintesis katalis yang diperoleh sebanyak 6,629 g berbentuk bubuk berwarna coklat kekuningan setelah dimurnikan. Massa awal bahan (β-CD 10 g + asam sitrat 5 g + NaH_2PO_4 0,25 g + PVA 0,5 g) adalah 15,75 g, sehingga efisiensi sintesis polimer sebesar 42,1%. Rendemen yang tidak mencapai 100% ini disebabkan oleh hilangnya sebagian bahan selama proses pencucian dengan aseton dan air untuk menghilangkan sisa reaktan yang tidak bereaksi. Selanjutnya di karakterisasi dengan menggunakan FTIR untuk mengetahui gugus fungsi, dan SEM untuk mengetahui sifat permukaan dari polimer.

Katalis Beta Siklodekstrin Polimer Analisis FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Karakterisasi ditunjukkan pada gambar 6 adalah spektrum FT-IR dari beta siklodekstrin polimer dengan PVA (b-CDPP) (b) yang dibandingkan dengan beta siklodekstrin asli (a).



Gambar 6. Spektrum IR (a) b-CD dan (b) b-CDPP

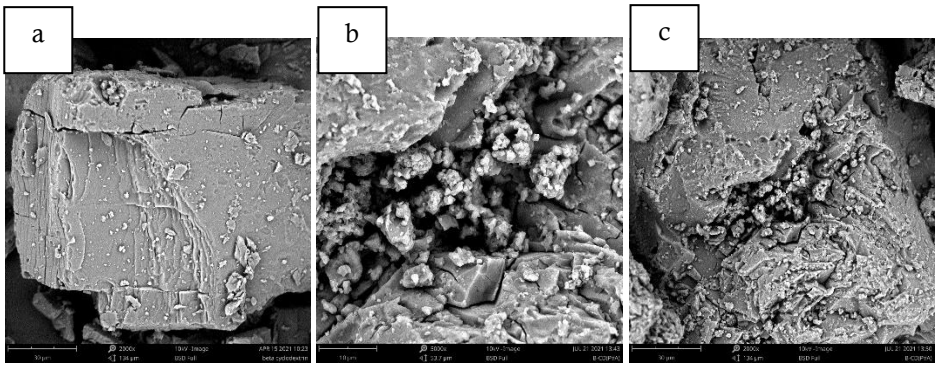
Pita serapan yang kuat muncul pada 3400 cm^{-1} di (a) yang dimana ini merupakan gugus fungsi hidroksil (-OH) dalam b-CD asli, sedangkan pada (b) juga serupa muncul di 3418 cm^{-1} yang merupakan gugus hidroksil yang terintegasi dengan gugus karboksil (-COOH) pada b-CDPP. Puncak pada vibrasi 2922 cm^{-1} (a) serupa dengan 2926 cm^{-1} (b) merupakan vibrasi ulur simetris gugus CH_2. Muncul pita serapan pada 1737 cm^{-1} di (b), namun pita serapan ini tidak ada di (a). Puncak ini disebabkan oleh vibrasi ulur gugus ester (C=O). Puncak 1209 cm^{-1} juga muncul di (b) tidak muncul di (a), ini merupakan pita serapan dari gugus fungsi C-O-C yang berasal dari gugus ester. Adanya gugus ester ini menunjukkan bahwa gugus hidroksil dari b-CD sudah bereaksi dan terkondensasi dengan asam sitrat. Sehingga dapat dipastikan struktur polimer dari katalis ini sudah terbentuk yang akan membuat katalis ini menjadi lebih stabil dan tidak larut dalam air. Puncak-puncak lain seperti di 1414 cm^{-1}, 1159 cm^{-1}, 1030 cm^{-1}, 947 cm^{-1}, 549 cm^{-1} yang muncul di (a) juga muncul di (b) untuk b-CDPP. Ini menunjukkan bahwa dengan dibuatnya menjadi polimer karakteristik dari b-CD yang asli tidak berubah sepenuhnya (Zhao, 2009). Tabel interpretasi spektrum FT-IR b-CDPP disajikan pada tabel 2.

Tabel 2. Interpretasi spektrum IR b-CDP

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi
3418	Hidroksil (O-H)
2926	CH_2
1737	gugus ester (C=O)
1209	C-O-C

Katalis Beta Siklodekstrin Analisis SEM (Scanning Electrin Microscopy).

Karakterisasi selanjutnya yaitu Scanning Electron Microscopy (SEM), digunakan untuk menunjukkan sifat dari permukaan polimer beta siklodekstrin secara mikroskopik dan tekstur dari permukaannya.



Gambar 7. Hasil karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM) beta siklodekstrin 2000x (a); beta siklodekstrin polimer 3000x (b); beta siklodekstrin polimer 2000x (c).

Diperjelas dengan gambar 7 hasil dari karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM) dapat dilihat perbedaan tekstur permukaan antara beta siklodekstrin dengan beta siklodekstrin polimer. Bentuk dari permukaan beta siklodekstrin yang asli berbentuk seperti bongkahan-bongkahan besar yang memiliki tekstur kasar serta tidak beraturan (Octavia, Halim, dan Afrida.2015). Setelah terjadi crosslinking struktur yang dibentuk dari hasil polimer dengan menggunakan PVA membentuk menyerupai spons, rongga yang tebal, serta homogen dan halus. Ini dikarenakan PVA dan siklodekstrin merupakan bahan berpori dengan mesopori dan memiliki rongga nano. PVA berperan sebagai konstituen dalam polimer yang bertanggung jawab atas porositas polimer. Porositas PVA diketahui lebih tinggi daripada siklodekstrin asli (Oughlis, et al.2016).

Pada gambar 7 (b) dan (c) telah ditunjukkan bahwa porositas dan luas permukaan polimer ini telah tercapai. Porositas PVA yang membuat luas permukaan polimer meningkat secara signifikan. Hasil SEM menunjukkan bahwa β-CDPP memiliki struktur berongga dan menyerupai spons, yang mengindikasikan adanya porositas pada permukaan polimer. Struktur berongga ini berpotensi meningkatkan luas permukaan aktif katalis. Namun, untuk menentukan nilai porositas dan volume pori secara kuantitatif, diperlukan karakterisasi lebih lanjut menggunakan metode BET (*Brunauer-Emmett-Teller*).

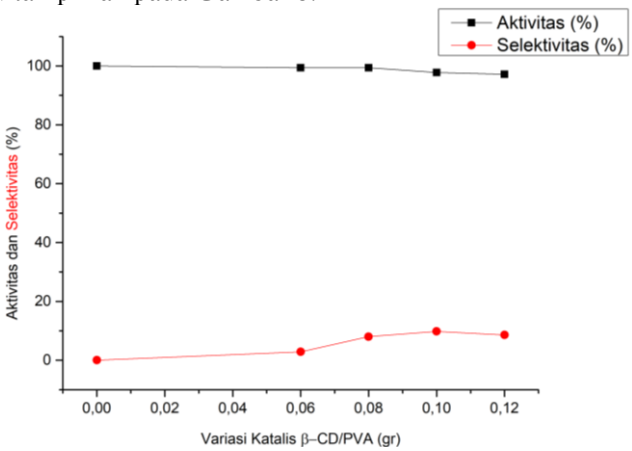
Luas permukaan dan porositas merupakan dua sifat yang berperan penting dalam kinerja katalis. Luas permukaan menentukan aksesibilitas situs aktif katalis, sedangkan porositas mengontrol mekanisme dan selektivitas katalis dalam reaksi katalitik (Crini & Morcellet, 2002; Oughlis-Hammache et al., 2016). Struktur berongga pada β-CDPP yang teramati melalui SEM diduga mendukung peningkatan akses substrat eugenol ke situs aktif katalis, meskipun hubungan kuantitatif antara morfologi permukaan dan aktivitas katalitik memerlukan kajian lebih lanjut (Fang et al., 2018).

Transformasi Senyawa Eugenol Menjadi Vanilin.

Hasil transformasi senyawa eugenol menjadi vanilin secara fisik dengan uji organoleptik mulai dengan uji indra penciuman merasakan bahwa bau sudah berbeda dengan bau senyawa eugenol sebagai bahan awal yaitu seperti bau cengkeh/rokok sedangkan untuk bau senyawa vanilin cenderung harum. Warna pada saat proses transformasi mengalami perubahan dari tak berwarna menjadi putih keruh karena mengalami proses pemanasan.

Transformasi Eugenol Analisis GC (Gas Chromatography).

Transformasi eugenol menjadi vanilin dilakukan dengan analisis GC (Gas Chromatography). Pada penelitian ini dilakukan variasi katalis beta siklodekstrin polimer PVA (b-CDPP) sebanyak 4 variasi. Katalis b-CDPP sendiri berfungsi sebagai katalis transfer fase baru pada proses transformasi (Fang et al., 2018). Pada hasil analisis menunjukkan peak retensi eugenol pada 36.988 menit dan vanilin 41.509 menit hasil aktivitas dan selektivitasnya ditampilkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Grafik aktivitas dan selektivitas beta siklodekstrin polimer

Berdasarkan Gambar 8 bahwa transformasi eugenol ini menunjukkan adanya aktivitas dan selektivitas katalitik katalis. Penggunaan katalis dengan memvariasikan jumlahnya tidak hanya mempercepat reaksi melainkan juga mempengaruhi hasil aktivitas katalis b-CDPP terhadap vanilin (Z. Yang et al., 2012). Karena gugus hidroksil dan gugus karboksil yang terdapat pada PVA dalam struktur polimer sehingga katalis b-CDPP bersifat tidak larut dalam air (Fang et al., 2018).

Ikatan hidrogen intra dan antar molekul dari PVA juga terbentuk karena adanya rantai polimer dari gaya hidrofilik yang tinggi (Fang et al., 2018). Hasil penelitian menunjukkan aktivitas menurun dengan banyaknya katalis dengan selektivitas yang meningkat menjadi 8,59% pada variasi 0,12 gram katalis b-CDPP. Menurut Ji et al., (2011), bahwa polimer beta siklodekstrin vinil alkohol dan eugenol dapat membentuk kompleks inklusi inang-tamu sehingga meningkatkan kelarutan eugenol dalam air dan meningkatkan transformasi eugenol.

Selain itu b-CD merupakan oligosakarida yang dihasilkan melalui konversi enzimatik pati dan menunjukkan karakteristik tidak beracun dan biodegradable sehingga dapat digunakan sebagai katalis dalam produksi makanan (vanilin) dan PVA sendiri berperan dalam mengurangi aktivitas dari antimikroba yang dapat menempel pada produk vanilin (Ataei et al., 2020). Pada senyawa eugenol terdapat gugus alil yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan hidroksil sekunder dari polimer beta siklodekstrin. Oleh karena itu, katalis beta siklodekstrin polimer PVA (b-CDPP) berperan penting dalam transformasi eugenol menjadi vanilin (Jiang et al., 2012).

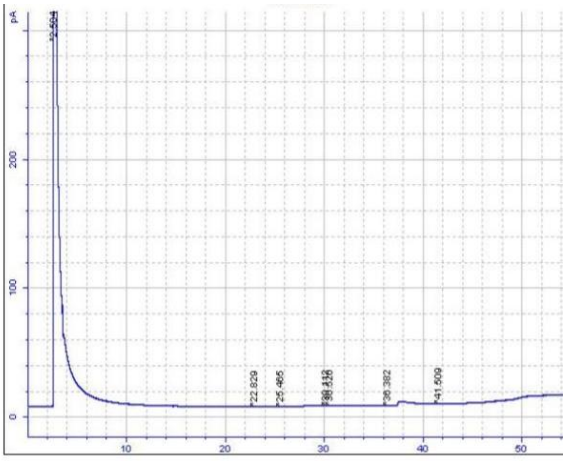
Transformasi Eugenol Variasi Waktu

Pengaruh waktu reaksi merupakan pengaruh yang sangat penting dalam terjadinya transformasi eugenol menjadi vanilin. Pada percobaan ini menggunakan variasi waktu dari 6, 12, 18, dan 24 jam. Dimana variasi dari 6, 12, dan 18 tidak terbentuk adanya vanilin sedangkan pada variasi 24 jam terbentuk vanilin pada waktu retensi 41.509 menit. Hasil analisis Gas kromatografi variasi waktu 24 jam ditunjukkan pada Gambar 9.

Hasil penelitian variasi waktu 24 jam menunjukkan persen area sebesar 0.01557. Sehingga dapat dikatakan bahwa transformasi eugenol sangat dipengaruhi oleh waktu sebab pada variasi 6, 12, dan 18 jam tidak terbentuk dikarenakan tidak terjadinya reaksi atau reaksi telah selesai lebih dulu karena terjadi kesalahan perlakuan pada proses trasformasi sedangkan variasi 24 jam terbukti terbentuk. Maka dapat dikatakan semakin lama waktu reaksi maka semakin bagus hasil dari transformasi eugenol ini sesuai dengan penelitian (Z. J. Yang et al., 2012).

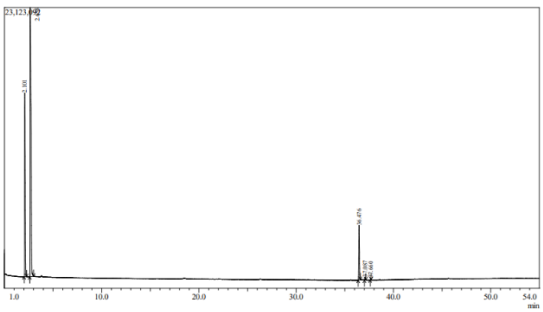
Transformasi Eugenol Analisis GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

Analisis GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) bertujuan untuk mengetahui keberhasilan transformasi eugenol menjadi vanilin. Pada analisis ini yaitu sampel variasi waktu 24 jam dengan kondisi transformasi yang sama. Berikut ini hasil analisis GC-MS ditunjukkan pada Gambar 10.



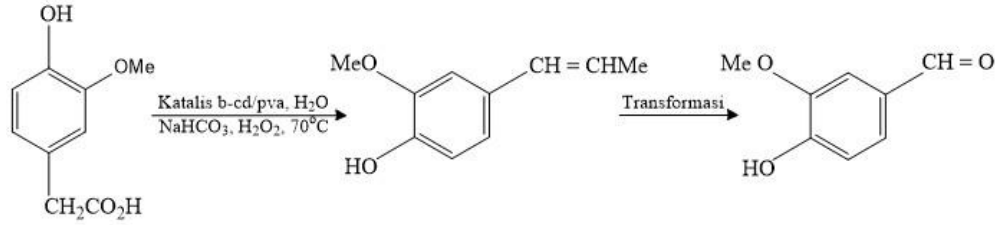
Gambar 9. Hasil analisis GC variasi waktu 24 jam

Berdasarkan peak retensi pada Gambar 4.3 menunjukkan hanya ada senyawa eugenol pada waktu retensi 36.476 menit. Maka dari itu dari hasil analisis dengan GC-MS tidak muncul senyawa vanillin yang diinginkan. Pada hal ini dikarenakan karateristik dari senyawa vanillin itu sendiri yang mudah menguap jika terlalu lama, sehingga hasil pada GC-MS tidak muncul dengan sempurna. Pada hasil penelitian Anandito, dkk (2010), dijelaskan penurunan kadar vanillin juga disebabkan karena pengaruh suhu penyimpanan. Semakin tinggi suhu penyimpanan maka akan terjadi penurunan kadar vanillin yang disebabkan karena vanillin merupakan senyawa volatile atau mudah menguap.



Gambar 10. Hasil analisis GC-MS variasi waktu 24 jam

Hasil reaksi dari transformasi eugenol menjadi vanilin terjadi dimana gugus alil (-CH_2-CH=CH_2) dari eugenol menjadi isoeugenol (-CH-CHMe). Kemudian senyewa isoeugenol hasil transformasi eugenol akan terjadi transformasi kembali membentuk gugus aldehida (-CH-O) yang merupakan gugus fungsi dari senyawa vanilin. Maka dinyatakan bahwa transformasi eugenol menjadi vanilin dengan katalis beta-siklodekstrin polimer polivinil alkohol berhasil berperan sebagai katalis untuk menentukan aktivitas dan selektivitas dari katalitik katalis. Hal ini sesuai dengan penelitian (Wibowo et al., 2010) yang menggunakan katalis heterogen. Reaksi hasil transformasi eugenol menjadi vanilin ditunjukkan pada gambar 11.



Gambar 11. Mekanisme transformasi eugenol menjadi vanilin dengan katalis b-CDPP

Simpulan

Perbedaan karakteristik b-CD dengan b-CDPP tidak terlalu signifikan, dirubahnya menjadi polimer karakteristik b-CD tidak berubah sepenuhnya. Hanya saja membuat b-CDPP menjadi lebih longgar, stabil dan tidak mudah larut dalam air sebagai katalis. Sedangkan untuk struktur, dilihat dari hasil karakterisasi FTIR. Muncul gugus ester (C=O) yang sebelumnya tidak ada pada b-CD asli. Aktivitas akan menurun seiring dengan banyaknya katalis yang digunakan, sehingga membuat selektivitas meningkat menjadi 8,59% pada variasi b-CDPP 0,12 gram.

Daftar Pustaka

Anandito, R. B. K., Basito, B., & Handayani, H. T. (2010). Kinetika penurunan kadar vanilin selama penyimpanan polong panili kering pada berbagai kemasan plastik. Agrointek: Jurnal Teknologi Industri Pertanian, 4(2), 146-150.

Ataei, S., Azari, P., Hassan, A., Pingguan-Murphy, B., Yahya, R., & Muhamad, F. (2020). Essential Oils-Loaded Electrospun Biopolymers: A Future Perspective for Active Food Packaging. Advances in Polymer Technology, 2020, 1–21

Bilensoy, E. (Ed.). (2011). Cyclodextrins in pharmaceutics, cosmetics, and biomedicine: current and future industrial applications. John Wiley & Sons.

Crini, G., & Morcellet, M. (2002). Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. Journal of Separation Science, 25(13), 789–813.

Dongpo, S., Xianqing, Y., Yancheng, Z., wu, C., Jiaxin, F., & Zhaohua, R. (2015). Transition Metal-free Epoxidation of Alkenes Based on the Existence of (2- hydroxypropyl)-β-CD. The Open Chemical Engineering Journal, 9(1), 20–24.

Fang, Y., Yang, Z., Zhang, X., & Ji, H. (2018). Synergistic catalytic oxidation of cinnamaldehydes by poly(vinyl alcohol) functionalized β-cyclodextrin polymer in CaO2/HCO3− system. Supramolecular Chemistry, 30(2), 134–145.

Franco, A., De, S., Balu, A. M., Garcia, A., & Luque, R. (2017). Mechanochemical synthesis of graphene oxide-supported transition metal catalysts for the oxidation of isoeugenol to vanillin. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 13, 1439–1445.

García-Bofill, M., Sutton, P. W., Guillén, M., & Álvaro, G. (2019). Enzymatic synthesis of vanillin catalysed by an eugenol oxidase. Applied Catalysis A: General, 582(April), 117117.

Guenther, E. (1987). Minyak Atsiri Jilid I. Penerjemah S. Ketaren dan R Mulyono. Ui Press. Jakarta.

Jawad, A., Chen, Z., & Yin, G. (2016). Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis, 37(6), 810–825.

Ji, H., Huang, L., Shen, H., & Zhou, X. (2011). β-Cyclodextrin-promoted synthesis of 2-phenylbenzimidazole in water using air as an oxidant. Chemical Engineering Journal, 167(1), 349–354.

Jiang, H., Yang, Z., Zhou, X., Fang, Y., & Ji, H. (2012). Immobilization of β-cyclodextrin as insoluble β-cyclodextrin polymer and its catalytic performance. Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(4), 784–792

Krasaekoopt, W., & Jongyin, A. (2017). Microencapsulation of natural vanilla (Vanilla planifolia) extract in β-cyclodextrin by using kneading method. British Food Journal, 119(10), 2240–2252.

Morin-Crini, N., & Crini, G. (2013). Environmental applications of water-insoluble β-cyclodextrin–epichlorohydrin polymers. Progress in Polymer Science. 38(2), 344-368.

Ngadiwiyana, N., Ismiyarto, I., Jumina, J., & Anwar, C. (2008). Sintesis 3-(3, 4-Dimetoksifenil)-Propanal sebagai Senyawa Antara dalam Pembuatan Turunan Antiboitik C-9154 dari Minyak Daun Cengkeh. Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, 11(2), 38-42.

Octavia, M. D., Halim, A., & Afrinda, M. (2017). Karakterisasi Kompleks Inklusi Simvastatin–B-Siklodekstrin Metoda Co-Grinding dengan Variasi Waktu Penggilingan. Jurnal Farmasi Higea, 7(1), 30-43.

Oughlis-Hammache, F., Skiba, M., Hallouard, F., Moulahcene, L., Kebiche-Senhadji, O., Benamor, M., & Lahiani-Skiba, M. (2016). Synthesis and characterization of poly (vinyl-alcohol)-poly (β-cyclodextrin) copolymer membranes for aniline extraction. Membr. Water Treat, 7(3), 223-240.

Priefert, H., Rabenhorst, J., & Steinbüchel, A. (2001). Biotechnological production of vanillin. Applied Microbiology and Biotechnology, 56(3–4), 296–314.

Riffe, E. J., Shipman, S. T., Gaster, S. A., Funderburk, C. M., & Brown, G. G. (2019). Rotational Spectrum of Eugenol As Analyzed with Double Resonance and Grid-Based Autofit. Journal of Physical Chemistry A, 123(5), 1091–1099.

Sahin, S., Eulenburg, V., Heinlein, A., Villmann, C., & Pischetsrieder, M. (2017). Identification of eugenol as the major determinant of GABAA-receptor activation by aqueous Syzygium aromaticum L. (clove buds) extract. Journal of Functional Foods, 37, 641–649.

Sulistyani, M. (2017). Indonesian Journal of Chemical Science Optimasi Pengukuran Spektrum Vibrasi Sampel Protein Menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FT-IR). 6(2).

Tang, P., Sun, Q., Suo, Z., Zhao, L., Yang, H., Xiong, X., ... & Li, H. (2018). Rapid and efficient removal of estrogenic pollutants from water by using beta-and gamma-cyclodextrin polymers. Chemical Engineering Journal, 344, 514-523.

Wibowo, W., Suwarso, W. P., Utari, T., & Purwaningsih, H. (2010). Aplikasi Reaksi Katalisis Heterogen Untuk Pembuatan Vanili Sintetik (3-Hidroksi-2-Metoksibenzaldehida) Dari Eugenol (4-Allil-2-Metoksifenol) Minyak Cengkeh. MAKARA of Science Series, 6(3), 142–148.

Widayat, W., Cahyono, B., & Ngadiwiyana, N. (2012). Rancang Bangun Dan Uji Alat Proses Peningkatan Minyak Cengkeh Pada Klaster Minyak Atsiri Kabupaten Batang. Jurnal Ilmu Lingkungan, 10(2), 64.

Yang, Z., & Ji, H. (2013). 2 - Hydroxypropyl- β -cyclodextrin Polymer as a Mimetic Enzyme for Mediated Synthesis of Benzaldehyde in Water.

Yang, Z. J., Jiang, H. G., Zhou, X. T., Fang, Y. X., & Ji, H. B. (2012). B-Cyclodextrin Polymer Promoted Green Synthesis of Cinnamaldehyde To Natural Benzaldehyde in Aqueous Solution. Supramolecular Chemistry, 24(6), 379–384.

Yang, Z., Zeng, H., Zhou, X., & Ji, H. (2012). Mechanism into selective oxidation of cinnamaldehyde using β-cyclodextrin polymer as phase-transfer catalyst. Tetrahedron, 68(29), 5912–5919

Yépez, R., Illescas, J. F., Gijón, P., Sánchez-Sánchez, M., González-Zamora, E., Santillan, R., Raziel Álvarez, J., Ibarra, I. A., & Aguilar-Pliego, J. (2016). HKUST-1 as a heterogeneous catalyst for the synthesis of vanillin. Journal of Visualized Experiments, 2016(113), 1–6.

Zheng, L., Zheng, P., Sun, Z., Bai, Y., Wang, J., & Guo, X. (2007). Production of vanillin from waste residue of rice bran oil by Aspergillus niger and Pycnoporus cinnabarinus. Bioresource Technology, 98(5), 1115–1119