

HIDROGENASI METIL EUGENOL TERKATALISIS NI/ZEOLIT ALAM DAN UJI AKTIFITASNYA SEBAGAI ATRAKTAN LALAT BUAH

Edy Cahyono

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang

Abstrak. Telah dilakukan sintesis 1,2-dimetoksi-4-propil benzena melalui reaksi metilasi eugenol dilanjutkan hidrogenasi metil eugenol yang dihasilkan. Hidrogenasi dilakukan dengan katalis Ni/Zeolit alam. Preparasi katalis dilakukan dengan aktivasi zeolit alam dengan perlakuan asam, impregnasi ion Ni^{2+} dan kalsinasi pada temperatur 400°C selama... jam. Hidrogenasi metil eugenol dengan katalis Ni-Za menghasilkan 1,2-dimetoksi-4-isopropil benzena maksimal 88,61% pada 175°C dan durasi reaksi 3 jam. Hasil transformasi diuji strukturnya dengan FTIR dan GC-MS. Spetra IR dan spektra massa membuktikan terbentuknya produk akhir 1,2-dimetoksi-4-propil benzena. Uji aktivitas atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena hasil hidrogenasi metil eugenol menunjukkan peningkatan selektivitas dibandingkan metil eugenol. Aktivitas maksimal didapatkan pada botol tidak berwarna (transparan) dengan atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena dan ketinggian pemasangan 1,5 m.

Kata kunci: Ni/zeolit alam, hidrogenasi, atraktan, 1,2-dimetoksi-4-propil benzena

PENDAHULUAN

Penurunan kualitas dan kuantitas buah dapat diakibatkan serangan lalat buah genus *Bactrocera* (*Diptera:Tephritidae*). Secara ekonomis beberapa spesies lalat buah merupakan hama penting yang berasosiasi dengan berbagai buah-buahan dan sayuran tropika. Menurut Hasyim *et al.* (2005), lalat buah memasukkan telurnya dengan menusukkan *ovipositor* kedalam buah dan larvanya akan berkembang di dalam buah. Kerusakan yang diakibatkan hama ini akan menyebabkan gugurnya buah sebelum mencapai kematangan yang diinginkan.

Attraktan dapat digunakan untuk mengendalikan hama lalat buah dalam 3 cara, yaitu : (a) mendeteksi atau memonitor populasi lalat buah, (b) menarik lalat buah untuk kemudian dibunuh dengan perangkap dan (c) mengacaukan lalat buah dalam melakukan perkawinan, berkumpul ataupun tingkah laku makan. Attraktan dapat berasal dari bahan alami maupun sintetis. Metil eugenol dapat dihasilkan dari tanaman *Melaleuca sp* dan *Ocimum sp*. Metil eugenol sintetis dibuat melalui reaksi metilasi eugenol yang diisolasi dari minyak cengkeh. Metilasi isomer eugenol,

menghasilkan metil isoeugenol yang juga berguna sebagai parafferomon. Hidrogenasi metil eugenol akan menghasilkan senyawa yang memiliki daya penarik lebih besar dari metil eugenol. Attraktan sintetis disebut *parafferomones* hal ini disebabkan karena respon yang diberikannya sama dengan pheromon tetapi tidak diproduksi oleh spesies serangga yang memberikan respon. Metil eugenol adalah *parafferomone* untuk penarik serangga jantan *Bactrocera dorsalis*.

Penggunaan insektisida dalam mengendalikan hama lalat buah, dapat meninggalkan residu insektisida dan juga dapat membunuh serangga berguna, seperti musuh alami hama dan se-rangga berguna lainnya. Penggunaan attraktan dengan menggunakan bahan metil eugenol merupakan cara pengendalian yang ramah lingkungan dan telah terbukti efektif.

Model alat perangkap yang mudah dan murah serta banyak digunakan oleh petani di Indonesia adalah modifikasi perangkap steiner berupa botol air mineral transparan dimana kedua bahagian ujungnya dibuka serta bahagian ujung tutup dibalikkan kebagian dalam botol. Bahan attraktan berupa metil eugenol diteteskan pada kapas kemudian digantungkan ditengah bagian dalam botol perangkap. Penataan perangkap dalam areal kebun perlu dipertimbangkan dengan sekasama guna mengefektifkan hasil penangkapan lalat buah.

Subyek penelitian ini adalah bahan alam eugenol, dan zeolit alam. Zeolit alam banyak terdapat di wilayah Indonesia, berdasar hasil penelitian yang telah dilakukan zeolit alam dari Turen-Malang Jawa Timur dipilih sebagai bahan untuk katalis. Pemilihan ini berdasarkan beberapa penelitian terdahulu tentang karakterisasi dan pemanfaatan zeolit alam dalam berbagai reaksi (Laniwati, 1996, Laniwati *et al.*, 2004, Trisunaryanti *et al.*, 1996, Nurhadi *et al.*, 1997, Setyawan, 2001, Cahyono *et al.*, 2010, dan Cmielewska *et al.*, 2002).

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batubatuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. Komposisi mineral zeolit yang ditemukan di Indonesia bervariasi sesuai wilayah penambangannya. Husaini dan Suyartono (dalam Setyawan, 2001), meneliti komposisi zeolit dari sebelas lokasi di Jawa dan Sumatera. Informasi yang diperoleh menunjukkan sebagian besar zeolit alam Indonesia memiliki kandungan modernit dengan sedikit klipnoptilotit.

Zeolit adalah hidrat aluminosilikat yang memiliki rumus umum :



Dimana M adalah ion logam seperti Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , dan ion positif lain. Sifat zeolit sangat tergantung dari jumlah komponen Al dan Si dari zeolit tersebut. Keberagaman rasio Si/Al dan *counter cation* menyebabkan sifat keasaman dan elektronik yang berbeda. Perbedaan sifat zeolit menyebabkan selektivitas sebagai katalis. Selektifitas katalis dapat dibedakan dalam tiga katagori yaitu: selektifitas reaktan, selektifitas produk, dan selektifitas keadaan transisi (Augustine, 1996).

Zeolit dengan ukuran pori yang berbeda, seperti *clipnoptilotite*, *mordenite*, dan *faujasite*

telah diteliti untuk isomerisasi sitronelal dengan variasi pelarut (Fuentes *et al.*, dalam Chuah *et al.*, 2001). Pembentukan isopulegol lebih baik dilakukan pada zeolit dengan ukuran pori lebih besar (LiX atau NaX), diameter ion kurang dari 2 Å) di mana rantai karbon sitronelal memungkinkan mengalami siklisasi.

Asam Lewis FeCl₃ dan ZnCl₂ telah diketahui mampu mengkatalisis reaksi siklisasi-asetilatif sitronelal (Cahyono, 2004).. Sifat asam zeolit memungkinkan untuk dikembangkan sebagai katalis reaksi siklisasi sitronelal melalui aktivasi asam dan pengembangan asam Lewis tersebut. Zeolit Malang mengandung mordenit cukup tinggi, dengan cincin beranggota 12. Ukuran pori dan jenis katalis asam Lewis yang diimbangkan pada zeolit yang telah diaktifkan akan meningkatkan aktivitas dan selektifitas katalis.

Katalis merupakan zat yang meningkatkan laju reaksi kimia, tetapi zat itu tidak mengalami perubahan kimia yang permanen. Katalis menimbulkan lintasan alternatif bagi jalannya reaksi dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Dengan demikian, laju pencapaian kesetimbangan dipercepat, walau katalis tidak mengubah posisi kesetimbangan (Daintith, 1990). Efek dari katalis adalah menyediakan suatu permukaan sehingga terjadi suatu reaksi dan melemahkan ikatan-ikatan dalam H₂ dan dalam alkena akibatnya dapat menurunkan energi aktivasi.

Katalis heterogen telah dikembangkan untuk hidrogenasi alkena dalam molekul organik (Chatterjee *et al.*, 1993, Kishore dan Kanan, 2004, Kameda dan Yameda, 2000). Kameda dan Yameda (2000) melakukan penelitian mengenai reaksi hidrogenasi dan isomerisasi terhadap beberapa senyawa yang mempunyai rantai samping alil, termasuk eugenol dengan menggunakan katalis [RhH₂(Ph₂N₃)(PPh₃)₂], dari penelitian tersebut diperoleh hasil bahwa pada reaksi dengan kondisi temperatur 30 °C dan tekanan atmosfer 1 atm, didapatkan bahwa eugenol mengalami reaksi hidrogenasi dengan konversi sebesar 50% (% yield) pada durasi reaksi 3 jam, sedangkan esdragole hanya mengalami konversi sebesar 40% (% yield). Dari hal tersebut terlihat bahwa dengan semakin banyaknya gugus pendorong elektron yang terikat pada cincin benzen menyebabkan rantai samping alil lebih mudah terhidrogenasi.

Penelitian ini bertujuan untuk menguji aktifitas katalis Ni/Zeolit alam dalam reaksi hidrogenasi metil eugenol menjadi 1,2-dimetoksi-4-metil benzena dan membandingkan aktifitas attraktan hasil hidrogenasi dengan metil eugenol terhadap lalat buah.

METODE

Preparasi Katalis

Perlakuan Aktivasi zeolit alam dengan perlakuan asam dimaksudkan untuk mengontrol keasamaan dan maupun selektivitas zeolit. Bongkahan zeolit alam dihaluskan dengan mortar grinder untuk memperoleh butiran homogen yang lolos saringan 100 mesh. Hasil ayakan dikeringkan dari air dengan pemanasan dalam oven, kemudian direndam dalam asam fluorida

1% selama 5-20 menit. Sampel yang telah kering direndam kembali dengan HCl 6 M selama 30 menit. Setelah itu sampel dikeringkan pada suhu 120°C selama 3 jam. Hasil aktivasi ini disebut Za.

Preparasi zeolit asam H-Za dengan pertukaran ion. Duapuluh gram Za dimasukkan dalam 250 ml larutan amonium klorida 3M. Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya campuran disaring dan dicuci dalam kolom dengan air mengalir hingga bebas ion klorida (uji dengan larutan AgNO₃). Padatan yang diperoleh dipanaskan pada 120 °C selama 2 jam untuk menguapkan pelarut. Padatan kering dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 1 jam dengan tanur modifikasi Muchalal untuk mengusir gas NH₃.

Preparasi katalis Ni-Za dengan cara pengembunan logam Ni pada katalis H-Za melalui proses impregnasi. Sebanyak 50 gram H-Za direndam dalam larutan 200 ml larutan metanol-air yang mengandung 9,90666 gram Ni(NO₃)₂.6H₂O (4% Ni terhadap berat zeolit) pada temperatur 90°C selama 3 jam. Setelah selesai, sampel katalis yang diperoleh dan dikeringkan pada temperatur 120°C selama 1. Selanjutnya dilakukan proses kalsinasi dengan gas nitrogen, pada temperatur 500°C, selama 1 jam menggunakan tanur modifikasi Muchalal. Pada proses kalsinasi, sampel katalis ditempatkan dalam reaktor aktivasi kemudian dipanaskan pelan-pelan hingga temperatur 500°C sambil dialiri gas nitrogen. Pada proses ini akan muncul gas NO₂ berwarna kuning coklat. Setelah gas NO₂ habis, pada sistem aktivasi dialiri gas hidrogen pada temperatur 500°C untuk memperoleh katalis Ni/Za.

Hidrogenasi metil eugenol

Hidrogenasi eugenol dirancang menggunakan reaktor sistem paralel modifikasi Muchalal. Dalam reaktor, 10 ml eugenol dan 0,1 gram katalis Ni-Za dialiri gas hidrogen pada kondisi temperatur dan waktu reaksi yang optimal berdasar hasil pada uji aktifitas katalis. Hasil reaksi disaring, dianalisis dengan GC/MS. Optimasi dilakukan dengan memvariasi temperatur reaksi pada 150, 175, dan 200°C dan durasi reaksi pada 120, 180, dan 240 menit.

Uji aktifitas attraktan 1,2-dimetoksi-4-metil benzena

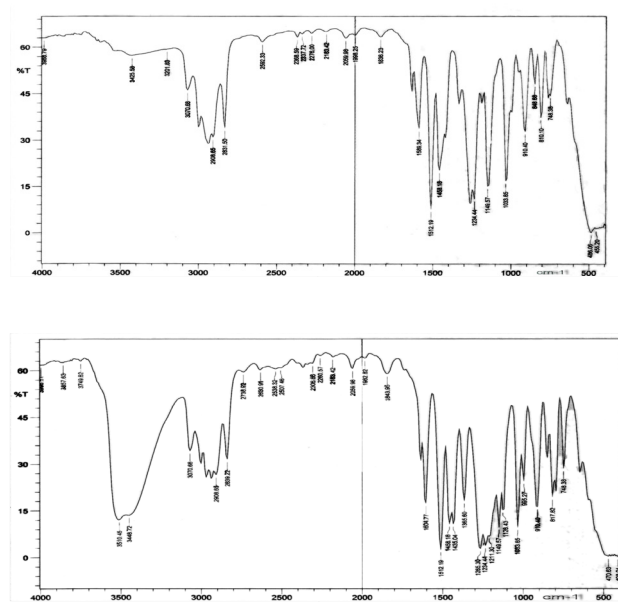
Aktifitas 1,2-dimetoksi-4-metil benzena diuji dengan meneteskan 1 mL 1,2-dimetoksi-4-metil benzena pada kapas dan menempatkannya dalam botol yang divariasikan warna botol dan ketinggian pemasangannya. Uji di lapangan dilakukan di perkebunan coklat Pringapus dan Sajen Ungaran Jawa Tengah menggunakan metode Muchalal.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hidrogenasi Metil eugenol

Metil eugenol disintesis dengan cara mensubstitusi atom H pada gugus –OH (hidroksi)

eugenol dengan gugus $-CH_3$ melalui reaksi metilisasi. Penentuan struktur produk metilasi dilakukan dengan FTIR. Spektra infra merah eugenol dan metil eugenol ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FTIR eugenol(a); dan metil eugenol(b)

Spektra infra merah (b) merupakan spektra infra merah hasil reaksi metilisasi eugenol yang diidentifikasi sebagai metil eugenol, hal tersebut dibuktikan dengan hilangnya serapan pada 1640 cm^{-1} dari gugus $-OH$. Karakteristik serapan infra merah eugenol dan metil eugenol ditandai dengan tidak adanya serapan gugus $-OH$ pada bilangan gelombang $3510\text{-}3448\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus tersebut telah tersubstitusi dengan gugus metil. Selengkapnya data serapan FTIR disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik serapan FTIR eugenol (a) dan metil eugenol (b)

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Jenis Vibrasi	Eugenol	Metil Eugenol
3510-3448	Ulur dan tekuk $-OH$	Ada, tajam	Tidak ada
1640	Ulur $C=C$ (alkena)	Ada, lemah	Ada, lemah
1458, 1435	Ulur $C=C$ (aromatik)	ada	ada
1265, 1234	$-OCH_3$	Ada, tajam	Ada, tajam
910-817	Tri-substitusi pada posisi 1,2 dan 4	Ada, lemah	Ada, lemah

Metil eugenol hasil sintesis yang diperoleh kemudian digunakan sebagai reaktan pada proses hidrogenasi katalitik. Metil eugenol hasil sintesis yang digunakan dalam penelitian ini

mempunyai kemurnian sebesar 98% hal ini didapatkan setelah metil eugenol diidentifikasi dengan menggunakan kromatografi gas. Berikut disajikan kromatogram dari metil eugenol.

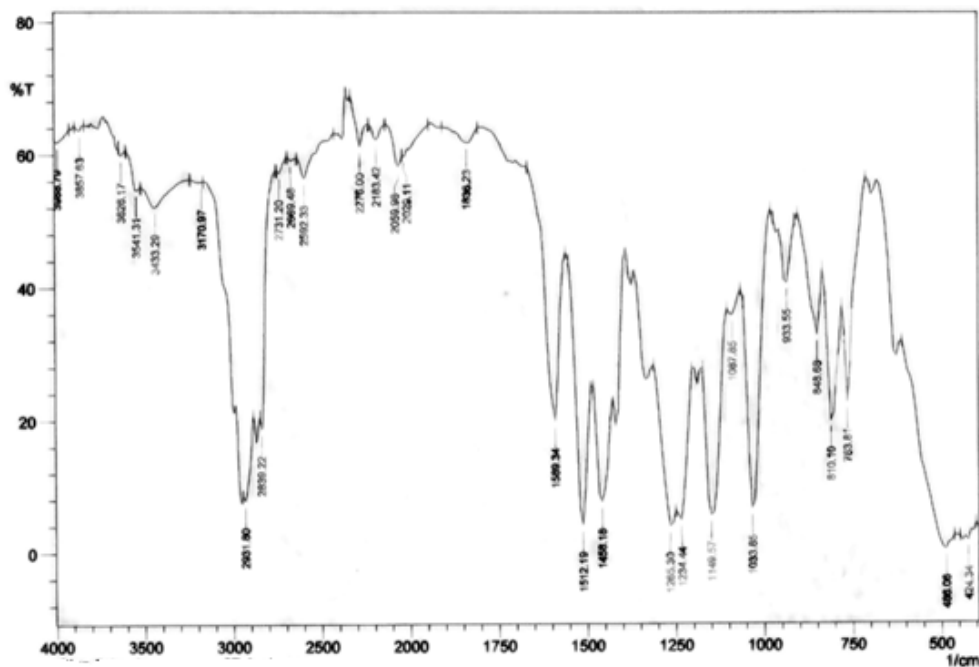
Tabel 2. Konversi metil eugenol pada proses hidrogenasi katalitik metil eugenol pada 175 °C

Durasi Reaksi (jam)	Metil Eugenol (%)	Produk *) (%)	Cis-metiliso Eugenol (%)	Trans-metiliso Eugenol (%)
0	98,16	-	-	-
1	76,39	16,94	0,69	2,47
2	58,84	31,72	1,07	4,37
3	0	88,61	0,81	4,65

*) 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena

Dari Tabel 2 terlihat bahwa pada reaksi hidrogenasi metil eugenol, semakin lama durasi reaksi maka metil eugenol yang berubah menjadi produk juga semakin besar. Apabila dibandingkan pada 2 temperatur yang digunakan, pada temperatur yang lebih tinggi, yaitu 175 °C, metil eugenol telah terkonversi seluruhnya menjadi produk, hal ini berbeda dengan eugenol dimana pada kondisi reaksi yang sama eugenol hanya mengalami konversi sebesar 67,82%.

Analisis dengan menggunakan FTIR dilakukan sebagai identifikasi awal produk reaksi hidrogenasi katalitik. Spektrum FTIR hasil hidrogenasi metil eugenol dengan durasi reaksi 3 jam disajikan pada Gambar 2.



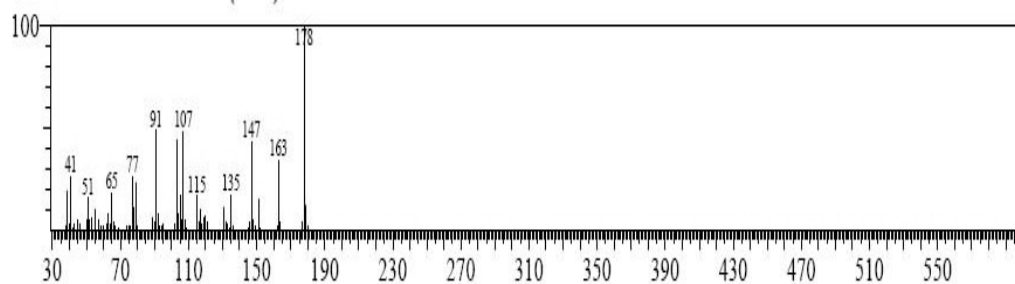
Gambar 2. Spektra FTIR 1,2-dimetoksi-4-propilbenzen

Tabel 3. Karakteristik serapan FTIR 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena

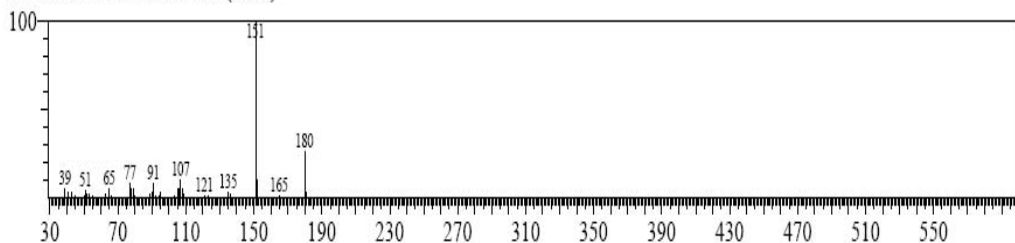
Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Jenis Vibrasi	Metil Eugenol	1,2-dimetoksi-4-propilbenzena
3510-3448	Ulur dan tekuk -OH	Tidak ada	Tidak ada
1640	Ulur C=C(alkena)	Ada, lemah	Tidak ada
1458, 1435	Ulur C=C(aromatik)	ada	ada
1265, 1234	-OCH ₃	Ada, tajam	Ada tajam
910-817	Tri-substitusi pada posisi 1,2 dan 4	Ada, lemah	Ada, lemah

Perubahan ikatan rangkap menjadi tunggal oleh adisi hidrogenasi ditunjukkan oleh spektrum FTIR yang dihasilkan, serapan ikatan rangkap (C=C) pada 1640 cm⁻¹ yang terdapat pada metil eugenol tidak teridentifikasi lagi.

Analisis dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa dilakukan untuk mengetahui produk yang terbentuk. Dari data kromatografi gas-spektrometer massa terlihat bahwa produk yang terbentuk merupakan 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena. Berikut disajikan spektra massa dari senyawa hasil hidrogenasi metil eugenol.



<< Target >>
 Line#:3 R.Time:20.708(Scan#:2102) MassPeaks:37
 RawMode:Single 20.708(2102) BasePeak:151.00(6428650)
 BG Mode:Peak Start 20.283(2051)



Gambar 3. Spektra massa metil eugenol dan 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena

Metil eugenol memiliki massa molekul 178, sedangkan 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena memiliki massa molekul 180. Penambahan massa ini mengindikasikan adanya penambahan

dua atom hidrogen pada ikatan rangkap C=C sehingga menjadi ikatan tunggal C-C pada gugus 2-propenil dari metil eugenol. Spektra massa 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena mempunyai puncak dasar pada $m/z = 151$. Puncak 151 berasal dari lepasnya radikal etil. Ion molekuler yang memiliki $m/z = 151$ ini kelimpahannya paling besar, hal ini dapat dijelaskan berdasarkan struktur resonansinya yang memiliki energi rendah dan memungkinkan untuk mengalami penataan ulang membentuk ion tropilium.

Uji Aktivitas 1,2-Dimetoksi-4-propilbenzena

Uji aktivitas 1,2-dimetoksi-4-propilbenzena sebagai atraktan pada lalat buah dilakukan di kebun coklat Pringapus dan Sajen Ungaran PTP IX Semarang. Alat penangkap lalat buah menggunakan disain Muchalal, dilakukan variasi tinggi pemasangan, warna botol, jenis atraktan, dan lama pemasangan. Pelabelan pada botol penjebak dilakukan untuk memudahkan pengamatan. Hasil uji aktivitas disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil uji aktivitas atraktan di kebun coklat Sajen PTP IX Semarang

Kode sampel	Jumlah lalat <i>Bractocera</i> hari ke-	
	2	20
AT-2	13	126
AT-1,5	15	140
BT-2	4	83
BT-1,5	7	159
AP-2	4	88
AP-1,5	10	113
BP-2	6	52
BP-1,5	3	21
AH-2	14	148
AH-1,5	10	123
BH-2	11	125
BH-1,5	8	69
AK-2	17	145
AK-1,5	13	142
BK-2	1	81
BK-1,5	-	34

Keterangan:

- A : metil eugenol
- B : metil eugenol terhidrogenasi (1,2-dimetoksi-4-propil benzena)
- T : botol transparan
- P : botol putih
- H : botol hijau

- K : botol kuning
2 : ketinggian pemasangan 2 m
1,5 : ketinggian pemasangan 1,5 m

Berdasar data pada tabel 8 diketahui jumlah lalat buah maksimal terjebak setelah hari ke 20 ada di botol BT-1,5 artinya jenis atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena, botol transparan tak berwarna (transparan). Meskipun jumlah lalat maksimal menggunakan atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena tetapi rata-rata jumlah lalat yang terjebak pada hari ke 20 lebih banyak dengan atraktan metil eugenol. 1,2-Dimetoksi-4-propil benzena lebih selektif jika dilihat dari jenis lalat yang terjebak.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasar hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa hidrogenasi metil eugenol dengan katalis Ni-Zn menghasilkan 1,2-dimetoksi-4-isopropil benzena. Uji aktivitas atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena hasil hidrogenasi metil eugenol menunjukkan peningkatan selektivitas dibandingkan metil eugenol. Aktivitas maksimal didapatkan pada botol tidak berwarna (transparan) dengan atraktan 1,2-dimetoksi-4-propil benzena dan ketinggian pemasangan 1,5 m.

DAFTAR PUSTAKA

- Augustine, R.L., 1996. *Heterogeneous Catalysis for The Synthetic Chemist*, Marcell Dekker Inc., New York.
- Cahyono, E., 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*, Laporan Penelitian Dasar. Dikti. LEMLIT-UNNES Semarang.
- Cahyono, E., Muchalal, Triyono, Pranowo, HD, 2010, Kinetic Study Cyclisation-acetylation of (R)-(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite as Solid Solvent, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol 10 No 2: 189-194.
- Chatterjee, D, Bajaj H.C, Halligudi, S.B and Bhatt K.N., 1993, Catalysis of alkene hydrogenation and oxidation by nickel-saloph complex; a novel bifunctional catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 84, L1-L5.
- Cmielewska E, Samajova, E., Kozac, J., 2002, A Comparative Study for basic Characterization of three Clinoptilolite Specimens, *Turk J Chem*, Vol 26: 281-286.
- Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S, and Harrison, L.J., 2001. Cyclization Citronellal to Isopulegol

- Catalyzed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids, *J. Cat.*, 200, 352-359.
- Daintith, J., 1990, *Kamus Lengkap Kimia*, Edisi Baru, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Kameda, N. dan Yoneda, T. 2000, Isomerization and Hydrogenation Allylbenzenes Catalyzed by $[\text{RhH}_2(\text{Ph}_2\text{N}_3)(\text{PPh}_3)_2]$, *The Chemical Society of Japan*.
- Kishore, D dan Kannan, S., 2004. Double bond migration of eugenol to isoeugenol over as-synthesized hydrotalcites and their modified forms, *Applied Catalysis A: General* , 270: 227–23.
- Laniwati, M., 1996, Isomerisasi 1-buten menggunakan zeolit alam asal Malang, Jawa Timur, sebagai katalis, *Proceedings ITB* , vol. 28(2): 36 -43.
- Laniwati, M.; Dewi, Arry Susana; Geronica, Fransisca, 2004. Uji kinerja katalis zeolit-Y komersial hasil regenerasi terhadap reaksi dehidrasi n-butanol. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, Vol.3, No.1.
- Nurhadi, M.; Trisunaryanti, Wega.; Yahya, M.Utoro; Setiadji, Bambang, 1997. Characterization and Modification of Natural Zeolite and its Cracking Properties on Petroleum Fraction, *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol 1. No 1: 7-10.
- Setyawan PH.D., 2001, *Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya Sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirah*, Program Pasca Sarjana Kimia UGM, Jogjakarta.
- Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, M., and Matsukata, M., 1996, Characterization and Modification of Indonesian