



## SINTESIS $\alpha$ -TERPINEOL MELALUI REAKSI HIDRASI $\alpha$ -PINENA MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT ALAM TERAKTIVASI

**Titis Sukma Adhiati\*), Kusoro Siadi dan Latifah**

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

### Info Artikel

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

Kata kunci:  
 $\alpha$ -terpineol  
 $\alpha$ -pinena  
H-zeolit

### Abstrak

Studi tentang pengaruh waktu reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dan variasi penambahan volume air telah dipelajari dalam penelitian ini. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui waktu hidrasi yang paling baik dan penambahan volume air yang paling baik dalam reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menghasilkan  $\alpha$ -terpineol. Katalis yang digunakan yaitu H-zeolit. Aktivasi katalis dilakukan dengan metode penambahan larutan asam dan kalsinasi. Tujuan dari penambahan larutan asam antara lain untuk menghilangkan pengotor, dealuminasi, dan memasukkan  $\text{NH}_4$  sebagai pengganti mineral dalam zeolit. Sedangkan kalsinasi bertujuan untuk menguapkan  $\text{NH}_3$  sehingga hanya menyisakan H-zeolit. Angka asam zeolit alam yang diperoleh adalah 0,1166 mol/g diperoleh dengan mengalir dengan gas piridin. Reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menggunakan katalis zeolit alam dengan suhu 70-75°C dan volume air 2,5 mL. Diambil cuplikannya pada 30, 60, dan 90 menit. Kemudian, pada waktu 90 menit, dilakukan variasi penambahan air 1,25 dan 5 mL. Hasil akhir diuji dengan spektrofotometer inframerah (FT-IR), kromatografi gas (GC) dan GC-MS, kadar  $\alpha$ -terpineol paling banyak pada waktu 90 menit dan penambahan 2,5 mL air yakni sebesar 59,49%.

### Abstract

The study of the influence of the hydration reaction time variation of  $\alpha$ -pinene and the additional volume of water has been studied in this research. The purpose of this study was to determine the best time of hydration and the addition of the volume of water  $\alpha$ -pinene hydration reaction produces  $\alpha$ -terpineol. The catalyst used is H-zeolite. Catalyst activation was conducted by the addition of acid solution and calcining. The purpose of the addition of an acid solution to remove impurities, dealumination, and inserting  $\text{NH}_4$  zeolite mineral. The purpose of calcining to evaporating  $\text{NH}_3$ , only H-zeolites. Acid number of natural zeolite obtained was 0.1166 mol/g flowed by piridin.  $\alpha$ -pinene hydration reaction using natural zeolite catalyst with a temperature of 70-75°C and the water volume of 2.5 mL. Excerpts were taken at 30, 60, and 90 min. Then, with the hydration time of 90 minutes, the addition of water, which is 1.25 and 5 mL. The final results are tested with spectrophotometers infrared (FT-IR), gas chromatography (GC) and GC-MS, levels of  $\alpha$ -terpineol at no more than 90 minutes and the addition of 2.5 mL of water which is equal to 59.49%.

## Pendahuluan

Di Indonesia terpenin dihasilkan dari getah pinus jenis *pinus merkusii*. Terpenin dihasilkan sebagai hasil bagian atas proses distilasi dan hasil bawahnya berupa gondorukem. Produk gondorukem dapat diolah lebih lanjut untuk bahan baku industri kosmetik, antiseptik, perekat, dan cat. Sedangkan terpenin dapat digunakan untuk bahan baku industri minyak cat, bahan pelarut, dan farmasi (Zinkel dan Russel; 1980).

Minyak terpenin Indonesia mengandung 65-85%  $\alpha$ -pinena, kurang 1% camphena, 1-3%  $\beta$ -pinena, 10-18% 3-carena dan 1-3% limonena. Hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis asam dapat menghasilkan senyawa  $\alpha$ -terpineol yang merupakan senyawa *fragrance* yang digunakan dalam kosmetika dekoratif, shampo, sabun, pembersih alat-alat rumah tangga dan detergen (Santos dan Margando; 2005 dan Bhatia, *et al.*; 2008). Komponen  $\alpha$ -pinena dan  $\beta$ -pinena yang berasal dari minyak terpenin yang diproses lebih lanjut mempunyai nilai ekonomis yang lebih tinggi dari sebelumnya. Senyawa  $\alpha$ -terpineol yang diperoleh dari reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena telah dilakukan oleh Pakdel, *et al.* (2001) dan Santos dan Morgando (2005).  $\alpha$ -terpineol yang dihasilkan merupakan hasil reaksi dari  $\alpha$ -pinena yang direaksikan dengan air, asam sulfat dan aseton berlebih dalam penangas minyak yang dipanaskan pada 80-85°C selama 4 jam.

Estuti (2011) telah melakukan reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan menggunakan katalis trikloroasetat (TCA) dan H-Y zeolit. Pada penggunaan katalis TCA,  $\alpha$ -terpineol yang dihasilkan sebanyak 23,91% sedangkan pada penggunaan H-Y zeolit  $\alpha$ -terpineol yang dihasilkan mencapai 50,03%. Pada reaksi ini,  $\alpha$ -pinena yang terhidrasi sebanyak 94,48% dengan waktu hidrasi yang berbeda, yakni 240 menit pada saat menggunakan katalis TCA dan 60 menit pada saat menggunakan katalis H-Y zeolit. Menurut Estuti, penggunaan katalis H-Y zeolit lebih banyak menghasilkan  $\alpha$ -terpineol dan dalam waktu yang lebih cepat.

Di samping, H-Y zeolit lebih mampu mengkatalisis transformasi  $\alpha$ -pinena daripada TCA, H-Y zeolit juga merupakan katalis heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase berbeda dengan pereaksi dalam reaksi yang dikatalisanya. Kelebihan dari penggunaan katalis heterogen ini adalah lebih mudah dipisahkan dengan campuran yang dikatalisanya setelah reaksi berlangsung.

Berdasarkan uraian di atas, peneliti bermaksud melakukan sintesis senyawa  $\alpha$ -terpineol dari  $\alpha$ -pinena dengan menggunakan katalis heterogen, yakni zeolit alam yang telah diaktivasi dengan melakukan variasi volume air dan waktu lamanya reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena berlangsung.

## Metode Penelitian

Alat yang digunakan pada saat penelitian adalah pengaduk magnetik, neraca analitik, set alat refluks, sentrifugasi, spektrofotometer infra merah *Shimadzu 8201PC*, kromatografi gas *Agilent Cerity 6820* dan kromatografi gas spektromassa *Shimadzu GC17A MSQP 5000*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak terpenin, zeolit alam, HF, HCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , ammoniak,  $\alpha$ -pinena, asam trikloroasetat, piridin, isopropil alkohol dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*.

Sintesis senyawa  $\alpha$ -terpineol melalui reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menggunakan metode Avila, *et al.* (2010) yang dimodifikasi. Reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi. Zeolit alam sebelumnya di haluskan dan diayak dengan ukuran 100 mesh, kemudian zeolit dicuci dengan aquades. Setelah di cuci dengan aquades, serbuk zeolit direndam dengan larutan HF 1%. Zeolit yang sudah direndam larutan HF 1% lalu di *oven* sampai kering dan dibilas dengan aquades. Zeolit yang sudah dibilas dimasukkan ke dalam *oven* sampai kering, kemudian dihaluskan. Zeolit alam direndam dengan larutan HCl 6 M 150 mL kemudian dicuci dengan aquademin 200 mL diusahakan sampai ion  $\text{Cl}^-$  hilang (uji dengan larutan  $\text{AgNO}_3$ ) kemudian dikeringkan dan dihaluskan kembali. Zeolit yang telah kering, direndam dengan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 N 150 mL kemudian dibilas kembali menggunakan aquademin 200 mL. Zeolit dikalsinasi dengan suhu 400-600°C. Zeolit setelah dikalsinasi kemudian diuji keasaman dengan dialiri dengan piridin.

$\alpha$ -pinena yang digunakan sebagai bahan awal reaksi hidrasi diperoleh dari isolasi minyak terpenin. Sebanyak 500 mL minyak terpenin dimasukkan ke dalam erlenmeyer sambil disaring menggunakan kertas saring. Dimasukkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat untuk mengikat air di dalam minyak terpenin. Minyak terpenin yang sudah tidak mengandung air dimasukkan ke dalam labu yang dihubungkan dengan alat destilasi fraksinasi pengurang tekanan kemudian dipanaskan. Hasil destilasi terbagi menjadi 3 fraksi masing-masing fraksi diuji dengan menggunakan FT-IR dan GC.

Dalam labu alas bulat leher 3 dimasukkan 0,2501 g  $\alpha$ -pinena (0,2894 mL), 2,5 mL aquabides dan 3,4 mL isopropil alkohol. Labu dilengkapi pendingin bola, termometer, dan pengaduk magnet. Campuran diaduk sambil dipanaskan sampai temperatur 70-75°C. setelah suhu tercapai, dimasukkan 400 mg katalis H-zeolit. Dilakukan pengambilan sampel setelah katalis ditambahkan pada waktu reaksi 30, 60 dan 90 menit. Campuran hasil reaksi yang terbentuk dipusingkan menggunakan sentrifugasi selama 10-15 menit untuk memisahkan zeolit dari campuran. Campuran yang telah dipusingkan, disaring dengan kertas saring kemudian dipisahkan dengan corong pisah untuk memisahkan lapisan bawah dari lapisan atas (fase organik). Lapisan atas (fase organik) dicuci dengan aquades di dalam corong pisah untuk menghilangkan sisa asam. Dinetralkan dengan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10%. Dan ditambah diklorometana. Untuk menjenuhkan air agar kedua lapisan mudah memisah, ditambahkan NaCl jenuh. Pisahkan fase organik dengan air hasil pencucian. Ditambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat untuk mengikat sisa air. Dialiri gas  $\text{N}_2$  untuk menguapkan sisa pelarut. Hasil diuji dengan kromatografi gas, spektrofotometer inframerah, dan kromatografi gas spektrometer massa. Diulangi langkah kerja yang sama, dengan variasi volume aquabides, yakni 1,25 dan 5 mL aquabides.

### Hasil dan Pembahasan

Zeolit alam yang digunakan berasal dari Malang. untuk memaksimalkan fungsi zeolit, maka dilakukan aktivasi terlebih dahulu. Aktivasi yang dilakukan melalui cara fisika (kalsinasi) dan kimia (penambahan larutan asam) (Rosdiana; 2006). Pada tahap preparasi, zeolit alam dihancurkan, ambil bagian tengahnya, kemudian dihaluskan. Zeolit kemudian diayak dengan ukuran 100 mesh, agar didapatkan zeolit yang lebih halus. Zeolit yang telah diayak, kemudian direndam dengan aquades 200 mL sebanyak 3 kali. Pencucian ini bertujuan untuk melarutkan kotoran seperti air dan debu pada permukaan zeolit. Kemudian zeolit dikeringkan dalam oven dengan suhu 100-120°C selama 1 jam, dengan tujuan untuk menguapkan air beserta kotoran yang larut di dalam air. Hasil pencucian zeolit menunjukkan bahwa warna aquades setelah proses pencucian menjadi kotor dan warna zeolit yang awalnya berwarna abu-abu menjadi kekuningan.

Setelah preparasi zeolit selesai dilanjutkan dengan aktivasi zeolit, zeolit alam direndam

dengan larutan HF 1% 150 mL selama 30 menit, hal ini berfungsi untuk menghilangkan pengotor zeolit yang tidak hilang selama proses pencucian dengan aquades dan untuk menghilangkan silika yang berada di luar rangka zeolit, kemudian dibilas dengan aquades. Zeolit yang sudah dibilas dimasukkan ke dalam oven sampai kering, kemudian dihaluskan.

Zeolit alam direndam dengan larutan HCl 6 M 150 mL, bertujuan untuk menghilangkan/mengurangi kandungan Al dari zeolit. Hal ini dibuktikan dengan warna HCl yang semula jernih menjadi kehijauan. Berkurangnya kandungan Al dapat meningkatkan rasio Si/Al di dalam kerangka zeolit sehingga dapat meningkatkan keasaman dan selektivitas dari zeolit (Handoko; 2002). Kemudian zeolit dicuci dengan aquademin 200 mL. Usahakan sampai ion  $\text{Cl}^-$  hilang (uji dengan larutan  $\text{AgNO}_3$ ), hal ini ditunjukkan dengan adanya endapan putih AgCl pada air bekas proses pencucian zeolit. Harus benar-benar dipastikan bahwa zeolit sudah bebas dari ion klorida. Kemudian dikeringkan dan dihaluskan kembali. Warna zeolit yang awalnya kuning, setelah melalui proses perendaman dengan HF 1% dan HCl 6 M menjadi putih keabu-abuan.

Zeolit yang telah kering, direndam dengan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 N 150 mL.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bertujuan untuk menggantikan kation penyeimbang dalam zeolit seperti  $\text{Na}^+$  dan  $\text{Ca}^{2+}$  menjadi  $\text{NH}_4$ -zeolit. Kemudian dibilas kembali menggunakan aquademin 200 mL bertujuan untuk menghilangkan ion klorida.

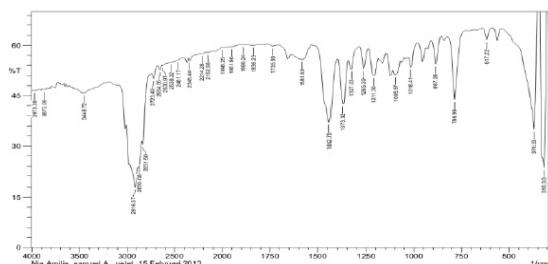
Zeolit dikalsinasi dengan suhu 400-600°C. Hal ini bertujuan untuk menguapkan  $\text{NH}_3$  sehingga yang awalnya berupa  $\text{NH}_4$ -zeolit menjadi H-zeolit. Zeolit setelah dikalsinasi kemudian diuji keasaman dengan dialiri dengan piridin untuk menghitung angka asam H-zeolit. Keasaman zeolit didapat dari selisih massa zeolit sebelum dan setelah dialiri dengan piridin. Keasaman zeolit berarti berapa banyak piridin yang mampu terhisap oleh situs asam zeolit. Angka asam zeolit adalah 0,1166 mol/g.  $\alpha$ -pinena hasil isolasi dari minyak terpenin mempunyai beberapa karakteristik yang disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Karakteristik  $\alpha$ -pinena

No	Sifat Fisik	Keterangan
1.	Bau	Seperti terpenin
2.	Warna	Jernih
3.	Wujud	Cair

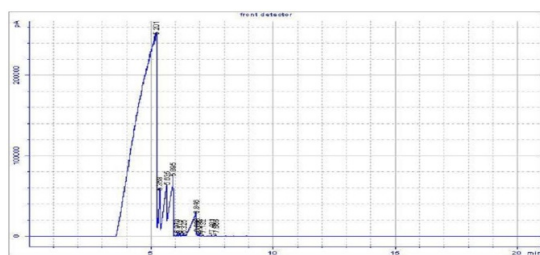
$\alpha$ -pinena sebelum digunakan di uji terlebih dahulu dengan spektrometer inframerah (FT-

IR), spektrum IR yang diperoleh adanya gugus C-H alifatik pada 2916,37 cm<sup>-1</sup>, gugus C=C alkena pada 1581,63 cm<sup>-1</sup>, gugus CH<sub>2</sub>- pada 1442,75 cm<sup>-1</sup>, dan gugus CH<sub>3</sub>- pada 1373,32 cm<sup>-1</sup>. Dari spektrum yang muncul, sehingga dimungkinkan bahwa senyawa tersebut merupakan  $\alpha$ -pinena. Spektrum IR dari senyawa  $\alpha$ -pinena dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Spektrum IR  $\alpha$ -pinena

Selain di uji dengan spektroskopi infra-merah (IR),  $\alpha$ -pinena juga di uji dengan kromatografi gas (GC). Dari hasil GC terdapat puncak tinggi yang diidentifikasi sebagai  $\alpha$ -pinena pada waktu retensi 5,201 menit dengan kadar 87,844%, sehingga  $\alpha$ -pinena yang dihasilkan mempunyai kadar cukup tinggi. Kromatogram GC dari  $\alpha$ -pinena dapat dilihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Kromatogram  $\alpha$ -pinena

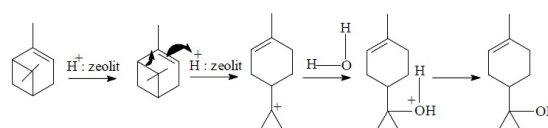
Dari Gambar 2. kadar dan waktu retensi dari 5 puncak tertinggi akan disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Interpretasi kromatogram  $\alpha$ -pinena

No	Waktu Retensi (menit)	Kadar (%)
1.	5,201	87,84
2.	5,635	3,68
3.	5,895	4,29

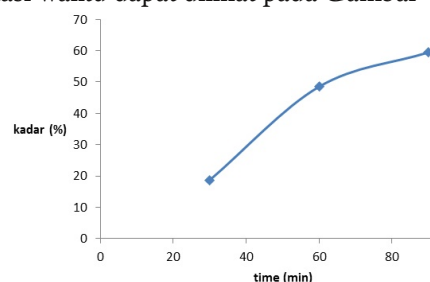
Reaksi hidrasi yaitu mengaduk antara  $\alpha$ -pinena, isopropil alkohol, dan aquabides selama 90 menit dengan suhu 70°C. Setelah suhu mencapai 70°C, zeolit sebanyak 400 mg di masukkan kedalam labu leher tiga. Cuplikan diambil pada waktu reaksi 30, 60 dan 90 menit. Setelah waktu tercapai, hasil reaksi dimasukkan ke dalam *centrifuge* untuk memisahkan katalis dengan hasil reaksi. Setelah terpisah dari katalis, hasil reaksi dimasukkan dalam corong pisah. Hasil reaksi kemudian diekstraksi dengan

aquades, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan diklorometana. Diklorometana berfungsi untuk melarutkan senyawa hasil. Setelah itu akan terbentuk 2 fase, yakni fase organik dan fase air. Jika fase organik dan fase air susah terpisah, maka ditambahkan NaCl jenuh. Fase organik diambil dan ditambahkan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat untuk menghilangkan kadar air. Sebelum hasil reaksi diuji dengan FT-IR, GC dan GC-MS, hasil reaksi dialiri dengan gas N<sub>2</sub> terlebih dahulu untuk menguapkan pelarut. Mekanisme pembentukan  $\alpha$ -terpineol dengan katalis zeolit (Wijayati; 2010) disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Pembentukan  $\alpha$ -terpineol dari reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena

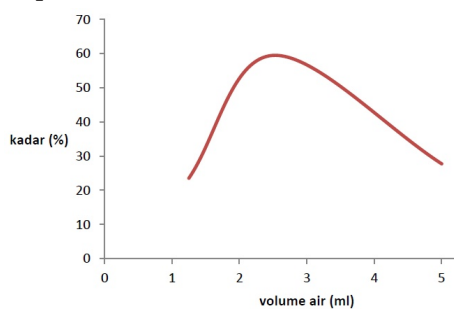
Hasil reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan variasi waktu dapat dilihat pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Variasi waktu hidrasi  $\alpha$ -pinena

Hasil reaksi hidrasi dengan waktu reaksi 30 menit dan penambahan 2,5 mL air diuji dengan kromatografi gas, untuk senyawa terpineol diduga muncul pada waktu retensi 7,003 dengan kadar sebesar 18,67. Hasil reaksi pada pengambilan cuplikan menit ke 30 kadarnya kurang tinggi, dikarenakan belum semua  $\alpha$ -pinena bereaksi dengan air. Hasil reaksi hidrasi 60 menit dan penambahan 2,5 mL air, untuk senyawa terpineol diduga muncul pada waktu retensi 6,946 dengan kadar sebesar 48,54. Hasil reaksi pada pengambilan cuplikan menit ke 60 kadarnya lebih tinggi dari menit ke 30, tetapi belum maksimal, dikarenakan belum semua  $\alpha$ -pinena bereaksi dengan air. Hasil reaksi hidrasi dengan waktu 90 menit dan penambahan 2,5 mL air untuk senyawa terpineol diduga muncul pada waktu retensi 6,965 dengan kadar sebesar 59,49. Hasil reaksi pada pengambilan cuplikan menit ke 90 kadarnya paling tinggi dari menit ke 30 dan menit ke 60, dikarenakan lebih banyak  $\alpha$ -pinena yang bereaksi dengan air. Hasil reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan variasi penambahan air dapat

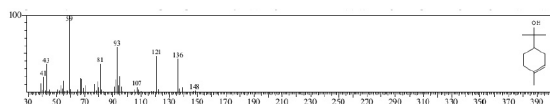
dilihat pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Variasi penambahan air reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena

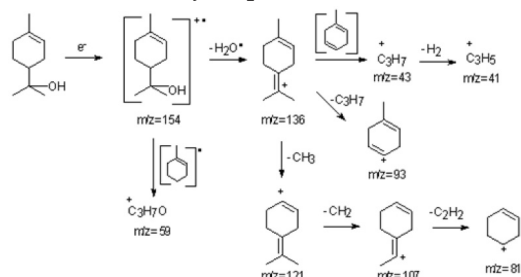
Hasil reaksi pada penambahan 1,25 mL air, untuk senyawa terpineol diduga muncul pada waktu retensi 7,031 dengan kadar sebesar 23,57. Hasil reaksi pada penambahan air 1,25 mL menghasilkan kadar yang tidak terlalu tinggi dikarenakan jumlah air sedikit, sehingga ada  $\alpha$ -pinena yang belum bereaksi dengan air menjadi  $\alpha$ -terpineol. Sedangkan hasil reaksi pada penambahan 5 mL air, untuk senyawa terpineol diduga muncul pada waktu retensi 6,953 dengan kadar sebesar 27,77. Hasil reaksi pada penambahan air 5 mL menghasilkan kadar yang tidak terlalu tinggi, dikarenakan air yang berlebih akan bereaksi kembali menjadi senyawa lain selain  $\alpha$ -terpineol.

Dari hasil penelitian, kadar  $\alpha$ -terpineol yang paling tinggi yaitu pada penambahan 2,5 mL air selama 90 menit waktu reaksi. Hasil reaksi ini yang selanjutnya diuji dengan kromatografi gas spektrum massa. Spektrum massa dapat dilihat pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Spektrum massa hasil akhir reaksi

Berdasarkan hasil spektrum massa senyawa hasil reaksi, dapat diperkirakan fragmentasi molekulnya seperti Gambar 7.



**Gambar 7.** Fragmentasi molekul senyawa hasil

## Simpulan

Dari studi tentang sintesis  $\alpha$ -terpineol melalui reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena hasil isolasi minyak terpentin menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dapat disimpulkan untuk jumlah air 1,25 mL dan waktu 90 menit diperoleh hasil 23,57%, untuk jumlah air 2,5 mL dan waktu 90 menit diperoleh hasil 59,49% dan jumlah air 5 mL dan waktu 90 menit diperoleh hasil 27,77%. Jadi, reaksi hidrasi  $\alpha$ -pinena dengan penambahan 2,5 mL air dalam waktu 90 menit menghasilkan  $\alpha$ -terpineol dengan hasil paling banyak, yakni 59,46%.

## Daftar Pustaka

- Avila, M.C. N.A. Cornelli. E.R. Castellon, A.J. Lopez, R.C. Flores, E.N. Ponzi, dan M.I. Ponzi. 2010. Study of solid acid catalysis for the hidration of  $\alpha$ -pinene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 322 (1-2): 106-112
- Bhatia, S.P., D. McGhenty. R.J. Foxenberg, C.S. Letizia, dan A.M. Api. 2008. Fragrance Material Review on Terpineol. *Food and chemical toxicology*. 46: 5275-5279
- Estuti, P. 2011. *Transformasi  $\alpha$ -Pinena Melalui Reaksi Hidrasi Menggunakan Katalis Asam dan Zeolit Teraktivasi*. Tugas Akhir II. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam: Universitas Negeri Semarang
- Handoko, D.S.P. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam Dalam Preparasi Katalis. *Jurnal ILMU DASAR*. 3 (2): 103-109
- Pakdel, H., S. Sharron dan C. Roy. 2001.  $\alpha$ -Terpineol from hidration of Crude Sulfate Turpentine Oil. *J. Agric. Food Chem*. 49 (9): 4337-4341
- Rosdiana, T. 2006. *Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi*. Institut Pertanian Bogor
- Santos, M.G. dan A.F. Morgando. 2005. *Alfa Terpineol Production From Refined Sulphate Turpentine*. Mercosur Congres on Chemical Engineering. Brasil
- Wijayati, N. H.D. Pranowo, Jumina dan Triyono. 2011. Synthesis of Terpineol from  $\alpha$ -pinene catalyzed by TCA/Y-Zeolite. *Indo. J. Chem*. 11 (3): 234-237
- Zinkel, D.F. and J. Russel. 1980. *Naval Stores: Production, Chemistry and Utilisation*. Pulp Chemicals Assosiation: New York