

ISOLASI SITRONELAL DARI MINYAK SEREH DAN OKSIDASINYA DENGAN KMnO_4 DALAM SUASANA BASA

Amanatur Rifqi*), Kusoro Siadi dan Sudarmin

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Agustus 2014
Disetujui September 2014
Dipublikasikan November 2014

Kata kunci:
sitronelal
oksidasi
diol

Abstrak

Sebanyak 35-85% sitronelal terkandung dalam minyak seroh jawa. Sitronelal mempunyai dua gugus aktif yaitu alkena dan aldehida. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui waktu reaksi yang paling baik untuk oksidasi senyawa sitronelal dengan KMnO_4 dalam suasana basa. Reaksi oksidasi dilakukan dengan mereaksikan sitronelal dan KMnO_4 dalam suasana basa (pH 12) disertai CTAB sebagai katalis transfer fasa. Reaksi dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi pendingin spiral, pengaduk magnet dan termometer. Reaksi berlangsung selama 30 menit dan 60 menit, dalam temperatur 3-5°C dan temperatur kamar (25-27°C). Hasil oksidasi sitronelal berupa senyawa baru dengan bau lebih harum, warna kuning jernih, dan lebih kental dibanding sitronelal, serta menghasilkan produk samping MnO_2 . Karakterisasi senyawa dilakukan dengan uji FT-IR dan GC. Produk reaksi yang terbentuk adalah senyawa jenis alkohol 6,7 dihidroksi 3,7 dimetil oktanal dan jenis ketol 7-hidroksi-3,7-dimetil-6-on-oktanal.

Abstract

As many as 35-85% of citronellal contained in Java citronella oil. Citronellal has two active groups are the alkene and aldehyde. The purpose this study is to determine the best reaction time for the oxidation of citronellal compounds with KMnO_4 in alkali oxidation reactions performed by reacting citronellal and KMnO_4 in alkali conditions (pH 12) with CTAB as a phase transfer catalyst. Reactions were performed in a three-neck flask equipped with cooling spiral, magnetic stirrer and thermometer. The reaction lasted for 30 minutes and 60 minutes, the temperature of 3-5°C and room temperature (25-27°C). The result of citronellal oxidation formed of new compounds with smells more fragrant, clear yellow color, and more viscous than the citronellal, and produce byproducts MnO_2 . Characterization is done with the test compound FT-IR and GC. Reaction products formed are alcohol-type compounds 3,7 dimethyl 6,7 dihydroxy oktanal and cetol-type 7-hydroxy-3,7-dimethyl-6-on-oktanal.

Pendahuluan

Sereh merupakan salah satu rumput-rumputan yang membentuk rumpun tebal dengan tinggi sampai 2 meter. Batang tanaman ini kaku, keluar dari akar tunggang yang berimpang pendek. Daunnya berbentuk pita yang semakin ke ujung semakin meruncing, berwarna hijau kebiru-biruan dan halus pada kedua permukaannya, tetapi tepinya kasar. Tanaman ini hidup baik didaerah yang udaranya panas maupun basah sampai ketinggian 100 meter diatas permukaan laut.

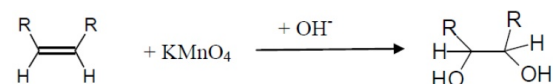
Agustian, *et al.* (2005) melakukan isolasi terhadap sitronelal diperoleh rendemen terbaik pada tekanan 60 mmHg diperoleh pada fraksi II sebesar 41,33% dengan kandungan sitronelal sebesar 96,10%, distilat ini keluar ke labu jantung pada temperatur labu 126,2-151,0°C. Isolasi sitronelal dapat dilakukan dengan distilasi uap air dan dengan variasi kecepatan pengadukan dan penambahan natrium bisulfit, dan dari hasil penelitian tersebut diperoleh kualitas minyak sereh wangi yang terbaik pada penambahan natrium bisulfit 20 g pada minyak hasil distilasi sebesar 50 g dan kecepatan pengadukan 150 rpm, kadar sitronelal 40,35%, kadar geraniol 40,26%, dan densitas 0,8867 g/mL (Muyassaroh; 2010). Hasil fraksi aktif dari minyak sereh dapat diaplikasikan dalam berbagai produk *skin lotion* penolak nyamuk yang merupakan bahan insektisida alami yang murah dan efektif dalam mengusir nyamuk serta dapat digunakan secara aman dan praktis (Setyaningsih; 2009).

Sitronelal sebagai salah satu komponen utama minyak sereh wangi merupakan senyawa yang sangat mudah bereaksi karena adanya ikatan rangkap dan tergolong senyawa aldehid (Kaniawati, *et al.*; 2004). Rohmawati (2011) melakukan reaksi hidroksilasi sitronelal dengan oksidator KMnO_4 dalam kondisi basa (pH 12) pada temperatur 0-3°C selama 1,5 jam baik dalam pelarut air maupun pelarut metanol menghasilkan 7-hidroksi-3,7-dimetil-6-oksooktanal. Senyawa 7-hidroksi-3,7-dimetil-6-oksooktanal yang diperoleh sebagai hasil hidroksilasi sitronelal dengan KMnO_4 . Bila reaksi dijalankan pada temperatur tinggi dan adanya kalium permanganat pekat, umumnya dalam media asam, maka alkena akan terputus menjadi diasam atau asam karboksilat dan keton melalui oksidasi intermediet diol. Pengertian keadaan oksidasi temperatur tinggi dan pekat adalah konsentrasi kalium permanganat mempunyai kisaran dari > 0,63 M hingga 10 M, dan

temperatur berkisar pada temperatur kamar hingga lebih tinggi dari 100°C (Sastrohamidjojo; 2009).

Marlina, *et al.* (2004) telah melakukan oksidasi ikatan rangkap pada minyak dengan pereaksi KMnO_4 dalam suasana basa pada temperatur 25°C, mencapai nilai maksimum pada saat konsentrasi oksidator yang digunakan 15%. Indonesia sebagai salah satu negara penghasil minyak atsiri khususnya minyak sereh wangi belum memanfaatkan potensi tersebut untuk menghasilkan produk turunan minyak atsiri. Sitronelal dapat digunakan sebagai obat semprot pembasmi hama karena senyawa sitronelal mempunyai sifat racun dehidrasi bagi serangga (Fikri; 2010). Berbagai macam pengoksidasi yang digunakan dalam reaksi senyawa karbon, misalnya OsO_4 diikuti dengan Na_2SO_3 , asam peroksi benzoat, kalium permanganat basa, kalium permanganat panas, O_3 diikuti oleh H_2O_2 , O_3 diikuti Zn, HNO_3 , pereaksi *Fehling*, pereaksi *Tolluens* (Fessenden & Fessenden; 1992).

Marlina (2011), menyebutkan bahwa kalium permanganat dalam suasana basa dapat menghasilkan reaksi *cis*-hidroksilasi dari suatu alkena. Ikatan rangkap dapat dioksidasi dengan KMnO_4 dapat membentuk senyawa diol berdasarkan reaksi pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi oksidasi ikatan rangkap
Metode Penelitian

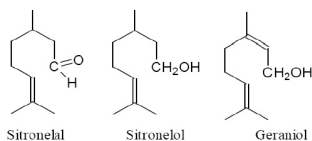
Alat yang digunakan dalam penelitian meliputi: seperangkat alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, pompa vakum, alat refluks, neraca digital, spektrofotometer FT-IR *Shimadzu 8201PC*, dan kromatografi gas (*GC Agilent Certity 6820*). Bahan yang digunakan antara lain: minyak sereh, KMnO_4 , metanol, NaOH , Na_2SO_4 anhidrat, CH_2Cl_2 , katalis transfer fasa CTAB, aseton, dan aquabides dengan *grade pro analyst* buatan Merck.

Penelitian ini diawali dengan isolasi sitronelal dari minyak sereh dengan metode distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Metode selanjutnya dengan melakukan oksidasi sitronelal dalam kondisi basa. Senyawa sitronelal sebanyak 6 mL dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga 100 mL yang sudah dilengkapi termometer, pendingin bola, dan stirrer, kemudian ditambah metanol sebanyak 6 mL. Campuran diaduk selama 15 menit.

Larutan KMnO_4 0,5 M ditambah sebanyak 3 mL tetes demi tetes. Sebanyak 1-2 mL NaOH 0,5 M dimasukkan ke dalam campuran tetes demi tetes, dan pH di ukur dengan indikator universal, tambah CTAB (0,05 g dalam 10 mL aseton). Selama reaksi berlangsung temperatur dijaga sesuai dengan kondisi yang diinginkan yaitu temperatur dingin ($3-5^\circ\text{C}$) dan temperatur ruang ($25-27^\circ\text{C}$). Terjadinya reaksi oksidasi sitronelal pada penelitian ini ditandai dengan terbentuknya endapan coklat MnO_2 . Reaksi dilakukan selama 30 menit dan 60 menit. Hasil reaksi didiamkan beberapa saat sehingga terpisah antara fase organik dan fase air. Lapisan organik dipisahkan, lapisan air diekstraksi dengan 2×5 mL CH_2Cl_2 . Hasil oksidasi (fase organik) dianalisis dengan GC dan FT-IR.

Hasil dan Pembahasan

Sebanyak 300 mL minyak serah dalam labu alas bulat di panaskan hingga masing-masing komponen menguap pada temperatur tertentu dan terbagi menjadi 3 fraksi. Sitronelal berada pada fraksi kedua yang menguap pada temperatur $120-130^\circ\text{C}$.



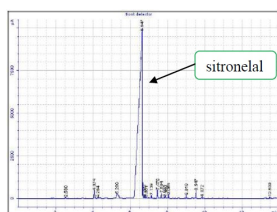
Gambar 2. Senyawa utama minyak serah

Sitronelal sebanyak 47 mL pada fraksi II, tak berwarna dan berbau harum khas sitronelal, identifikasi gugus fungsi menggunakan spektrofotometer FT-IR dan mengukur kemurnian senyawa menggunakan kromatografi gas (GC).

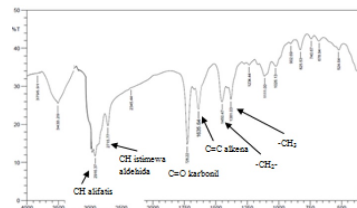
Tabel 1. Hasil isolasi sitronelal dari minyak serah

No	Parameter	Fraksi I	Fraksi II	Fraksi III
1	Volume (mL)	52	47	201
2	Warna	Kuning keruh	Tak berwarna	Kuning kecoklatan
3	Temperatur penguapan ($^\circ\text{C}$)	>110	120-130	<150

Tingkat kemurnian sitronelal yang digunakan selama penelitian nampak dari data GC. Kadar sitronelal sebesar 94,1% dengan waktu retensi 6,647 dan merupakan senyawa yang paling banyak terkandung dalam minyak serah.



Gambar 3. Kromatogram GC dari sitronelal



Gambar 4. Spektrum FT-IR senyawa sitronelal

Setiap gugus fungsi sitronelal teridentifikasi pada masing-masing bilangan gelombang. Tabel karakteristik serapan inframerah senyawa sitronelal pada daerah-daerah tertentu dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Analisis spektra FT-IR sitronelal

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
1	-CH (alifatis)	2916,37
2	-CH (aldehida)	2715,77
3	-C=O (karbonil)	1728,22
4	-C=C (alkena)	1635,64
5	-CH ₂ -	1450,47
6	-CH ₃	1381,03

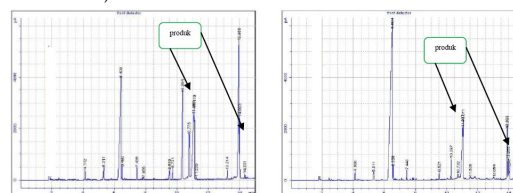
Senyawa hasil oksidasi sitronelal mengalami perubahan fisik yang mendasar dan dapat diidentifikasi langsung. Perbedaan dari produk oksidasi sitronelal dan senyawa sitronelal yang belum teroksidasi dapat dibedakan secara fisik melalui perubahan warna, bau, dan kekentalan, sehingga dapat diperkirakan telah terjadi reaksi oksidasi dari penampakan fisik. Perubahan tersebut tercantum dalam Tabel 3.

Tabel 3. Sifat fisik hasil oksidasi sitronelal dengan KMnO_4 dalam suasana basa

No	Perbedaan Karakteristik	Sitronelal	Hasil Oksidasi Sitronelal
1	Wujud	Cair	Cair, lebih kental dari sitronelal
2	Warna	Bening	Kuning muda
3	Bau	Khas sitronelal	Lebih harum dari sitronelal

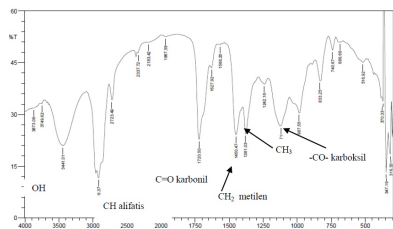
Reagensia KMnO_4 ini dikatakan sebagai reagen yang umum digunakan untuk mengoksidasi ikatan rangkap tapi pada umumnya semua jenis ikatan yang mudah teroksidasi akan menunjukkan hasil positif, termasuk aldehida, namun aldehida dapat teroksidasi lanjut jika oksidasi terjadi dalam suasana asam.

Terjadinya proses oksidasi ditandai dengan terbentuknya MnO_2 berupa endapan coklat kehitaman. Hasil oksidasi paling banyak terjadi pada waktu 30 menit yakni dengan hasil sebesar 22,98%. Produk tertinggi diperoleh pada waktu 30 menit dengan puncak produk pada waktu retensi 13,956.



Gambar 5. Kromatogram GC cuplikan produk 30 menit dan 60 menit

Analisis terhadap terbentuknya senyawa baru selama berlangsungnya proses oksidasi dilakukan dengan uji gugus fungsi menggunakan FT-IR, selanjutnya dapat dilihat perbedaan antara spektra FT-IR sitronelal pada Gambar 4 dan senyawa hasil oksidasi dalam waktu 30 menit pada temperatur ruang yang ditunjukkan pada Gambar 6.



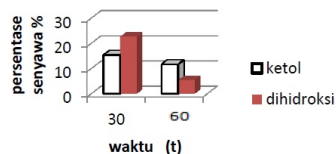
Gambar 6. Spektra FT-IR dari senyawa hasil oksidasi sitronelal dalam waktu 30 menit

Hasil inteprestasi data spektra FT-IR secara lengkap dari senyawa hasil oksidasi sitronelal dengan KMnO_4 pada waktu 30 menit seperti ditunjukkan Pada Tabel 4.

Tabel 4. Analisis spektra FT-IR senyawa hasil oksidasi sitronelal 30 menit

No	Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
1	-OH	3441,01
2	-CH (alifatik)	2916,37
3	-C=O (karbonil)	1720,50
4	-CH ₂ -	1450,47
5	-CH ₃	1381,03
6	-CO- karboksil	1118,71

Reaksi oksidasi yang berlangsung pada temperatur 3-5°C tidak terjadi oksidasi. Kemungkinan tidak terjadi oksidasi karena temperaturnya terlalu rendah, sehingga kalor reaksi yang seharusnya keluar menuju lingkungan justru terserap kembali oleh sistem. Terserapnya kalor reaksi oleh sistem menyebabkan energi aktivasi (E_a) belum tercapai, sehingga produk yang diharapkan belum terbentuk.

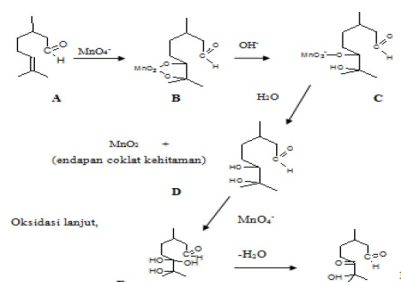


Gambar 7. Prosen produk oksidasi sitronelal

Reaksi pada temperatur kamar telah mengalami oksidasi baik pada waktu 30 menit maupun 60 menit. Pada temperatur yang lebih tinggi lebih besar memungkinkan terjadinya reaksi, karena molekulmolekul lebih cepat bergerak dan bertumbukan sehingga lebih mudah terjadi reaksi.

Pada tiap reaksi terdapat endapan MnO_2 yang berwarna coklat kehitaman dan lapisan cairan. MnO_2 ini merupakan hasil samping reaksi, lapisan cair merupakan fase organik dan

fase air yang masih tercampur dan harus dibiarkan beberapa saat untuk dapat dipisahkan. Lapisan cairan yang terpisah ini, pada bagian atas merupakan fasa organik dan diduga mengandung senyawa produk hasil oksidasi, sedangkan pada bagian bawah merupakan fasa air yang perlu dipisahkan dari senyawa produk hasil oksidasi. Secara fisik terjadi perubahan dari sitronelal dengan senyawa hasil reaksi. Produk berupa cairan bening kekuningan yang berbau lebih harum dan lebih kental, sedangkan sitronelal berupa senyawa cair yang jernih dan berbau khas.



Gambar 8. Pembentukan 6,7 dihidroksi 3,7 dimetil oktanal dan 7-hidroksi- 3,7-dimetil-6-on-oktanal

Simpulan

Waktu reaksi paling baik untuk reaksi oksidasi sitronelal adalah 30 menit, dihitung dari setelah semua bahan tercampur. Senyawa hasil oksidasi sitronelal berupa dihidroksi sitronelal (6,7 dihidroksi 3,7 dimetil oktanal) sebanyak 22,69 % dan 7-hidroksi-3,7-dimetil-6-on-oktanal sebanyak 15,36%.

Daftar Pustaka

- Agustian, E., A. Sulaswaty, T.J.A. Laksmono & I.B. Adilina. 2005. Pemisahan Sitronelal dari Minyak Sereh Wangi Menggunakan Unit Fraksionasi Skala *Bench*. Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI). *Jurnal Teknik Industri Pert.* Vol. 17 (2): 49-53
- Fessenden, R.J. & J.S. Fessenden. 1992. *Kimia Organik*. Jilid I. (3th ed.) terjemahan Pudjaatmaka, A.H. Penerbit Erlangga: Jakarta
- Fikri, I.M. 2010. Identifikasi and Toxicity Test of Citronellal from Cymbopogon Nadrus Leafs as Antifeedant of Toward Thrips in Jatropha cucas. *Alchemy*. Vol. 2 No.1: 104-157. Ootkober 2010
- Kaniawati, D., A Kadarohman, G. Dwiyanti. 2004. *Konversi sitronelal hasil isolasi minyak sereh wangi menjadi sitronelol dan isopulegol*. Makalah dipresentasikan pada Seminar Nasional Penelitian dan Pendidikan Kimia. UPI. 9 Oktober 2004
- Marlina, N. M. Surdia, C.L. Radiman & S. Achmad. 2004. Pengaruh Konsentrasi Oksidator pada Proses Hidroksilasi

- Minyak Jarak (*Castor Oil*) dengan atau Tanpa Proteksi Gugus Hidroksi. *PROC. ITB Sains & Tek.* Vol. 36 A. No. 1: 33-34. 2004
- Marlina. 2011. Sintesis Membran Poliuretan dari Asam Lemak Bebas Teroksidasi Toluen Diisosiyanat. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan.* Vol. 9. No. 1: 20 - 24. ISSN 1412-5064
- Muyassaroh. 2010. *Sitronellal* dari Minyak Sereh Wangi dengan Variasi Kecepatan Pengadukan dan Penambahan Natrium Bisulfi. Jurusan Teknik Kimia. Fakultas Teknologi Industri. Institut Teknologi Nasional
- Rohmawati, D. 2011. *Studi Epoksidasi, Hidroksilasi, Dan Hidrogenasi Terhadap Sitronelal.* Tesis. Yogyakarta: UGM
- Sastrohamidjojo, H. 2009. *Sintesis Kimia Organik.* Jakarta: Erlangga
- Setyaningsih, D., E. Hambali & M. Nasution. 2012. Aplikasi minyak sereh wangi (*Citronella oil*) dan geraniol dalam pembuatan skin lotion penolak nyamuk. Fakultas teknologi pertanian. IPB. *Jurnal Teknik Industri Pertanian.* Vol. 17 (3): 97-103