



## KINETIKA REAKSI SIKLISASI-ASETILASI SITRONELAL MENJADI ISOPULEGIL ASETAT TERKATALISIS $Zr^{4+}$ -ZEOLIT BETA

Ribka Wahyuningrum\*), Edy Cahyono, dan Kusoro Siadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

### Info Artikel

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

Kata kunci:  
Siklisasi  
sitronelal  
zeolit beta  
kinetika

### Abstrak

Kinetika reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta dikaji menggunakan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood. Preparasi katalis dilakukan melalui pertukaran kation H-zeolit beta dengan  $ZrCl_4$  0,1M dan dikarakterisasi XRF, XRD, dan analisis surface area. Sitronelal E-Merck digunakan dalam reaksi siklisasi-asetilasi ini. Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menggunakan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta dilakukan dengan variasi perbandingan molar sitronelal dengan anhidrida asam asetat yaitu 1:4; 1:2; 1:1; 5:4; 3:2. Selama reaksi berlangsung, ke dalam sistem diambil sampel sebanyak masing-masing 1 mL pada durasi reaksi 180, 360, dan 540 menit. Untuk memisahkan hasil produk reaksi dapat ditambahkan n-heksane dan aquades kemudian disentrifuge. Elusidasi struktur dilakukan dengan GC dan GC-MS. Produk utama reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal adalah isopulegil asetat dan neoisopulegil asetat. Produk utama reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal adalah isopulegil asetat dan neoisopulegil asetat. Kondisi optimum pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal terkatalisis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta terjadi pada perbandingan mol  $[SIT]/[AA]=1:2$  dan waktu reaksi 540 menit. Hasil analisis kinetika reaksi siklisasi-asetilasi terkatalisis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta pada durasi 360 menit memiliki k sebesar 3,262–4,673 mmol (menit.gram katalis)<sup>-1</sup> dan  $K_{SIT}/K_{AA}$  sebesar 3,542.

### Abstract

Cyclization-acetylation kinetic of citronellal with acetic anhydride which catalyzed  $Zr^{4+}$ -zeolite beta was analyzed by Langmuir-Hinshelwood mechanism. Catalyst was prepared by the ion exchange of cation H-zeolite beta with  $ZrCl_4$  0,1M and characterized by using XRF, XRD, and surface area analysis. Citronellal E-Merck used in this acetylation-cyclization reaction. Reactions of cyclization-acetylation citronellal using a catalyst of  $Zr^{4+}$ -zeolit beta can be conducted by varying molar ratio of citronellal with acetic anhydride, namely 1:4; 1:2; 1:1; 5:4; and 3:2. During the reaction, into system samples were taken each 1 mL of reaction with duration 180, 360, and 540 minutes. Reaction product was extracted with n-hexana and aqudest. Structure elucidation was done by GC and GC-MS. From results of the research was obtained that the most dominant product reaction was isopulegyl acetate and neoisopulegyl acetate. Optimal condition in reactions of cyclization-acetylation of citronellal which catalyzed  $Zr^{4+}$ -zeolit beta was in molar ratio  $[SIT]/[AA]=1:2$  and at the duration 540 minutes. The result of kinetic acetylation-cyclization catalyzed with  $Zr^{4+}$ -zeolit beta in 360 minutes and on 80°C has k of 3,262 to 4,673 mmol (minute.gram catalyst)<sup>-1</sup> and  $K_{SIT}/K_{AA}$  of 3,542.

## Pendahuluan

Minyak sereh merupakan salah satu jenis minyak atsiri. Minyak sereh mengandung 3 komponen utama yaitu sitronelal, sitronelol, dan geraniol (Sastrohamidjojo, 2002). Senyawa-senyawa kimia tersebut memiliki nilai ekonomis yang besar untuk kepentingan bahan baku industri wewangian (fragrance) dan industri farmasi. Tingginya kebutuhan turunan senyawa sitronelal mendorong para ilmuwan mengembangkan metode sintesis yang bersifat stereoselektif (Cahyono dkk, 2010).

Siklisasi sitronelal merupakan proses penting dalam industri untuk memperoleh produk derivat sitronelal yang berguna seperti mentol, isopulegol, dan isopulegil asetat. Peranan katalis diperlukan untuk mendapatkan produk dengan aktivitas dan stereoselektifitas tinggi. Beberapa publikasi tentang siklisasi sitronelal menggunakan katalis heterogen meliputi zeolit (Fuentes *et al.*, 1989), zirkonia hidrat (Chuah *et al.*, 2001), zeolit beta (Arvela *et al.*, 2004), zirkonium dioksida (Fatimah, 2009) dan zirkonium zeolit beta (Yongzhong *et al.*, 2005).

Arvela *et al.*, 2004 telah melakukan siklisasi (R)-(+)-sitronelal menjadi (S)-(-)-isopulegol menggunakan berbagai katalis berdasarkan parameter konsentrasi situs asam Brønsted dan situs asam Lewis serta porositas dari masing-masing katalis. Setelah dilakukan siklisasi selama 3 jam dihasilkan bahwa konversi (R)-(+)-sitronelal mengikuti urutan sebagai berikut : H-zeolit beta-11 > H-MCM-41 > H-ZSM-5 > SiO<sub>2</sub>. Pada tahun 1997, Tateiwa juga telah melakukan reaksi intermolekuler ena-karbonil untuk menghasilkan homoalilik alkohol dengan menggunakan berbagai katalis asam lewis teraman pada montmorillonit. Didapatkan bahwa efisiensi Mn<sup>+</sup>-montmorillonit sebagai katalis ditinjau berdasarkan produk hasil yang terbentuk mengikuti urutan Zr<sup>4+</sup>-Mont, Fe<sup>3+</sup>-Mont, Al<sup>3+</sup>-Mont > Ce<sup>3+</sup>-Mont, Zn<sup>2+</sup>-Mont >> H<sup>+</sup>-Mont, Na<sup>+</sup>-Mont.

Kajian kinetika reaksi dirancang sesuai prosedur mengikuti pendekatan yang digunakan Derouane dalam asetilasi anisol. Derouane *et al.* (2000) menyatakan pengaruh konsentrasi pereaksi pada zeolit telah dipelajari oleh Rabo dan Poustma pada tahun 1970 dan sifat zeolit sebagai pelarut padat juga dipelajari oleh Rabo dan Gadjia pada tahun 1980. Menurut Derouane *et al.*, 2000 model mekanisme Langmuir-Hinshelwood dapat digunakan untuk

menjelaskan kinetika reaksi dan mekanisme reaktan maupun produk memperebutkan situs aktif pada permukaan katalis. Laju reaksi siklisasi-asetilasi didefinisikan jumlah molar total produk reaksi yang terbentuk per menit dan per gram katalis yang dirumuskan sebagai berikut:

$$R = \frac{kK_{SIT}K_{AA}[SIT][AA]}{(1 + K_{SIT}[SIT] + K_{AA}[AA] + K_p[P])^2}$$

[SIT], [AA] dan [P] berturut turut adalah konsentrasi sitronelal, konsentrasi anhidrida asam asetat, dan konsentrasi produk dalam reaksi siklisasi-asetilasi. *k* adalah konstanta laju reaksi dan *K<sub>SIT</sub>*, *K<sub>AA</sub>*, dan *K<sub>p</sub>* berturut-turut merupakan konstanta adsorpsi dari sitronelal, anhidrida asam asetat, dan produk. Dengan persamaan tersebut dicari harga laju reaksi (*R*), tetapan laju (*k*), dan perbandingan tetapan adsorpsi sitronelal dan anhidrida asam asetat (*K<sub>SIT</sub>/K<sub>AA</sub>*). Dengan demikian, tulisan ini membahas kajian kinetika transformasi satu tahap sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta.

## Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Seperangkat alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, kolom gelas fraksinasi, pompa vakum, seperangkat alat refluks, vacuum rotavapor Buchii, XRD, XRF, *surface area analysis*, kromatografi gas (GC) Hewlett Packard 5890 Series II dan kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS) Shimadzu QP 5000. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: sitronelal (*E-Merck*), H-zeolit beta (Tosoh, zeolite 940 NHA), ZrCl<sub>4</sub> (*E-Merck*), NH<sub>4</sub>Cl (*E-Merck*), anhidrida asam Asetat (*E-Merck*), n-heksana (*E-Merck*), aquades, AgNO<sub>3</sub> (*E-Merck*), dan gas N<sub>2</sub>.

Preparasi katalis dilakukan melalui pemanasan H-zeolit beta pada suhu 150 °C selama 2 jam. Hasilnya dimodifikasi menjadi Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta melalui pertukaran kation dengan ZrCl<sub>4</sub> 0,1 M. Campuran homogen yang terbentuk disaring menggunakan vacuum rotavapor Buchii dan dicuci dengan aquades hingga bebas Cl<sup>-</sup>. Hasilnya kemudian dikeringkan pada suhu 120 °C selama 3 jam dan dikalsinasi pada suhu 400 °C selama 3 jam. Kemudian dilakukan uji karakterisasi katalis dengan XRF, XRD, dan *surface area analysis*.

Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dilakukan dengan merefluks sitronelal, anhidrida asam asetat dan katalis dalam labu

alas bulat dengan pengadukan pada 80 °C sesuai dengan parameter eksperimen pada Tabel 1. Selama reaksi berlangsung diambil sampel masing-masing sebanyak 1 mL setelah 180, 360, 540 menit, kemudian ditambahkan 9 mL campuran n-heksana-air (1:2) dan dipisahkan dengan. Fasa organik dialiri gas N<sub>2</sub> untuk menguapkan pelarutnya dan hasilnya dianalisis dengan GC dan GC-MS.

**Tabel 1.** Parameter eksperimen reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat

Parameter eksperimen	A1	A2	A3	A4	A5
[SIT]/[AA]	1:4	1:2	1:1	5:4	3:2
Sitronelal (mmol)	34,34	34,34	34,34	34,34	34,34
Sitronelal (g)	5,30	5,30	5,30	5,30	5,30
Anhidrida asam asetat (mmol)	137,36	86,68	34,34	27,47	22,89
Anhidrida asam asetat (g)	14,01	7,01	3,50	2,80	2,34
Katalis Zr <sup>4+</sup> -zeolit beta (g)	1	1	1	1	1

terkatalisis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta

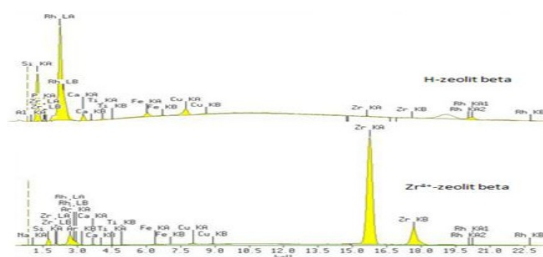
Laju reaksi (*R*) didefinisikan sebagai jumlah produk (mmol) baik isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA) yang dihasilkan per menit dan per gram katalis. Untuk menganalisis kinetika reaksinya dibuat grafik  $\{1/R \times [SIT]/[AA]\}$  vs  $[SIT]/[AA]$  pada waktu reaksi *t* yang sama. Persamaan kuadrat yang dihasilkan harus memenuhi persamaan  $2(ac)^{1/2}/b = 1$ . Dalam penentuan konstanta laju reaksi digunakan persamaan  $k=2/b$  atau  $k=(ac)^{1/2}$ . Sedangkan dalam penentuan nilai perbandingan konstanta adsorpsi kesetimbangan sitronelal dengan anhidrida asam asetat digunakan persamaan  $KSIT/KAA = 2a/b$ .

### Hasil dan Pembahasan

Preparasi katalis dilakukan dengan aktivasi dan modifikasi katalis melalui pertukaran ion Zr<sup>4+</sup> dalam H-zeolit beta menjadi Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta. Komposisi logam yang terkandung dalam masing-masing katalis dikarakterisasi dengan XRF (Gambar 1). Penelitian Mazak (2006), menyatakan bahwa H-zeolit beta merupakan zeolit sintesis dengan kadar silika yang tinggi. Hal ini sesuai dengan hasil analisis XRF yang menunjukkan bahwa silika pada H-zeolit beta memiliki kandungan silika yang tinggi. Setelah dilakukan pertukaran ion Zr<sup>4+</sup> intensitas kadar silika menurun dan terjadi kenaikan kadar Zr.

Pori pada katalis mempunyai peranan yang penting dalam peningkatan luas permukaan padatan yang dianalisis dengan metode BET (Tabel 2). Luas permukaan spesifik mengalami peningkatan relatif besar. Peningkatan ini disebabkan karena terjadinya pembukaan pori H-zeolit beta yang semula masih tertutupi oleh molekul air. Selama proses kalsinasi molekul air yang terikat secara kimiawi

pada permukaan zeolit beta akan lepas dan membentuk ruang kosong sehingga meninggalkan rongga kosong di dalam kerangka H-zeolit beta. Hal ini menyebabkan pori pada permukaan H-zeolit beta semakin terbuka, akibatnya luas permukaan spesifik pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta meningkat. Peningkatan luas permukaan spesifik menyebabkan volume total pori juga meningkat dan rerata jejari total pori mengalami penurunan dari 302,83 Å menjadi 15,26 Å.



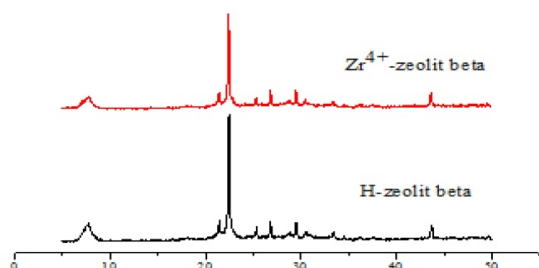
**Gambar 1.** Spektra XRF H-zeolit beta dan Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta

**Tabel 2.** Sifat-sifat permukaan H-zeolit beta dan Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta

Sampel	Parameter	Hasil Uji
H-zeolit beta	Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /gr)	0,452 m <sup>2</sup> /g
	Volume total (cc/gr)	0,015 cc/g
	Rerata jejari total (Å)	302,826 Å
Zr <sup>4+</sup> -zeolit beta	Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /gr)	8,514 m <sup>2</sup> /g
	Volume total (cc/gr)	0,032cc/g
	Rerata jejari total (Å)	15,261 Å

Pola difraksi H-zeolit beta dengan Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta terjadi pergeseran nilai 2θ ke arah yang lebih kecil dan puncak difraksi yang dihasilkan lebar/broadening (Gambar 2). Hal ini berarti kristalinitas yang dihasilkan lebih kecil dan telah terjadi proses penukaran ion pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta. Difraktogram H-zeolit beta dan Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta menunjukkan puncak-puncak yang tajam dengan intensitas tinggi membentuk fase rutil, sehingga katalis ini bersifat kristalin yang stabil. Puncak tajam H-zeolit beta teramati pada 2θ=7,68180° (d=11,49910Å), 2θ=21,45670° (d=4,13789Å), dan 2θ=22,48203° (d=3,95144 Å) yang merupakan puncak karakteristik dari zeolit beta sesuai dengan hasil JCPDS (Joint Commitee of Powder Diffraction Standart). Pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta puncak khas ditunjukkan pada 2θ=30,46207° (d=2,93203 Å) dan 2θ=43,61107° (d=2,07367Å). Munculnya puncak khas tersebut pada difraktogram Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta menunjukkan terjadinya penukaran ion oleh Zr pada H-zeolit beta. Hal ini memperkuat hasil XRF yang menunjukkan komposisi katalis yang mengandung Zr.

Puncak yang muncul pada 20 menunjukkan tidak terjadi perubahan struktur padatan secara signifikan akibat perlakuan dengan penukaran ion  $ZrCl_4$ . Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan kalsinasi pada temperatur 400°C cukup efektif karena tidak merusak struktur awal H-zeolit beta. Hasil ini juga menandakan bahwa zeolit beta mempunyai kestabilan struktur kerangka cukup tinggi.



**Gambar 2.** Difraktogram H-zeolit beta dan  $Zr^{4+}$ -zeolit beta

Peningkatan rasio molar SIT/AA menunjukkan penurunan konversi dan *yield* IPA dan NIPA total (Tabel 3). Konversi dan *yield* (IPA dan NIPA) total yang terbentuk makin meningkat dengan kenaikan waktu reaksi. Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis  $Zr^{4+}$ -ZB pada perbandingan molar SIT/AA 3:2 dan pada waktu reaksi 540 menit, memberikan konversi terbaik terhadap pembentukan produk IPA dan NIPA sebesar 69,041%, sedangkan hasil terbaik untuk *yield* IPA dan NIPA terjadi pada perbandingan rasio molal SIT/AA yaitu 1:4 dan waktu reaksi 540 menit sebesar 19,104%. Persentase *yield* IPA dan NIPA total kecil karena dimungkinkan kemampuan katalis untuk merubah produk menjadi IPA dan NIPA total kurang baik.

**Tabel 3.** Yield IPA dan NIPA total (%) dan konversi total produk (%) pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada berbagai perbandingan molar SIT/AA dikatalisis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta

Perbandingan molar [SIT/AA]	Yield IPA dan NIPA total (%)			Konversi Total (%)		
	180 menit	360 menit	540 menit	180 menit	360 menit	540 menit
1:4	4,07	6,84	10,52	16,76	25,04	37,63
1:2	12,32	15,42	19,10	20,02	36,19	57,51
1:1	5,39	12,21	13,67	26,53	42,72	62,24
5:4	9,56	13,10	14,78	12,70	22,63	46,31
3:2	2,81	7,91	10,24	20,07	45,32	69,04

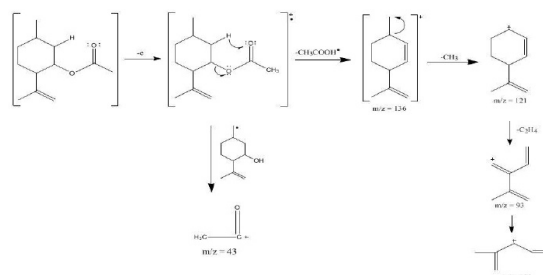
Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta mengalami aktivitas yang makin meningkat dengan kenaikan waktu reaksi pada perbandingan molar SIT/AA (Gambar 4). Pada perbandingan molar

SIT/AA yaitu 5:4 dan waktu reaksi 180 menit memberikan aktivitas terbaik terhadap pembentukan produk IPA dan NIPA sebesar 47,550%. Hasil aktivitas produk total yang diperoleh relatif masih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta memiliki aktivitas kecil terhadap produk IPA dan NIPA. Selektivitas terbaik terhadap pembentukan produk IPA pada reaksi siklisasi-asetilasi terjadi pada perbandingan molar SIT/AA yaitu 1:1 dan waktu reaksi 540 menit sebesar 53,960%. Jika dibandingkan aktivitasnya hanya sebesar 45,041%. Reaksi siklisasi-asetilasi dengan perbandingan molar SIT/AA yaitu 1:1 dan waktu reaksi 540 menit memberikan selektivitas tinggi terhadap IPA, tapi aktivitas produknya masih rendah.

**Tabel 4.** Aktivitas (%) dan selektivitas (%) pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada berbagai perbandingan molar SIT/AA dikatalisis  $Zr^{4+}$ -zeolit beta

Perbandingan mol [SIT/AA]	Aktivitas (%)			Selektivitas IPA (%)		
	180 menit	360 menit	540 menit	180 menit	360 menit	540 menit
1:4	22,04	26,25	32,84	19,40	25,18	32,81
1:2	45,30	39,06	41,26	28,64	35,89	44,86
1:1	30,00	39,81	45,04	30,54	33,86	53,96
5:4	47,55	46,35	46,03	23,14	25,14	24,78
3:2	23,28	35,24	36,65	19,74	19,44	24,72

Hasil GC-MS produk memberikan analisis fragmentasi isopulegил asetat (Gambar 3). Puncak pada  $m/z=136$  terjadi karena adanya pelepasan asetat. Dengan lepasnya radikal metil dari  $m/z=136$ , maka muncul puncak pada  $m/z=121$ . Puncak pada  $m/z=93$  muncul dengan lepasnya molekul  $C_2H_4$ . Puncak pada  $m/z=81$  muncul karena lepasnya  $CH_2$ .



**Gambar 3.** Fragmentasi isopulegил asetat

Kajian kinetika reaksi dirancang sesuai persamaan laju reaksi yang diusulkan oleh Deraoune *et al.* (2000), laju reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal didefinisikan sebagai jumlah produk (mmol) baik isopulegил asetat (IPA) dan neoisopulegил asetat (NIPA) yang dihasilkan per menit dan per gram katalis. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semakin besar jumlah ion asetil yang bereaksi dengan sitronelal (SIT/AA

makin kecil), maka laju reaksi semakin meningkat (Tabel 5). Adanya gugus karbonil dan ikatan rangkap C=C pada molekul sitronelal diduga menjadi salah satu faktor kuatnya adsorpsi substrat pada permukaan katalis (Cahyono, 2010).

**Tabel 5.** Hasil analisis R vs [SIT]/[AA] dan (1/R) ([SIT]/[AA]) vs [SIT]/[AA] tiap durasi waktu reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta

Perbandingan mol [SIT]/[AA]	R (mmol/gram.menit)			(1/R) ([SIT]/[AA])		
	180 menit	360 menit	540 menit	180 menit	360 menit	540 menit
1:4	0,41	0,82	1,83	0,61	0,31	0,14
1:2	0,42	1,02	2,31	1,19	0,49	0,22
1:1	0,36	0,79	1,42	2,81	1,27	0,71
5:4	0,30	0,64	1,47	4,18	1,94	0,85
3:2	0,26	0,62	1,51	5,72	2,43	1,00

Laju reaksi mengalami peningkatan terhadap kenaikan durasi reaksi hingga waktu reaksi 540 menit. Kondisi optimum pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal terkatalisis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta terjadi pada perbandingan mol [SIT]/[AA]=1:2 dan waktu reaksi 540 menit. Persamaan kuadrat grafik (1/R) ([SIT]/[AA]) vs [SIT]/[AA] pada Tabel 6 dapat dipergunakan dalam penentuan konstanta laju reaksi (k) dan perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K<sub>SIT</sub>/K<sub>AA</sub>), jika memenuhi persyaratan  $2(a.c)^{1/2}/b$  sama atau mendekati 1. Berdasarkan syarat tersebut, dipilih data laju dengan persamaan kuadrat pada durasi reaksi 360 menit dengan nilai  $2(a.c)^{1/2}/b=1,433$ .

**Tabel 6.** Hasil analisis (1/R) ([SIT]/[AA]) vs [SIT]/[AA] tiap durasi waktu reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta

Durasi reaksi (menit)	Persamaan kuadrat	$2(a.c)^{1/2}/b$
180	$y = 2,183x^2 + 0,234x + 0,452$	8,49
360	$y = 0,758x^2 + 0,428x + 0,124$	1,43
540	$y = -0,037x^2 + 0,798x - 0,100$	0,15

Konstanta laju ditentukan menggunakan  $k_{SIT/AA} = (2/b)$  atau  $kSIT/AA = (a.c)^{1/2}$ . Nilai  $kSIT/AA = (2/b)$  adalah 4,67 mmol (menit. gram katalis)-1, sedangkan nilai  $kSIT/AA = (a.c)^{1/2}$  adalah 3,26 mmol (menit. gram katalis)-1. Nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi  $K_{SIT}/K_{AA} = (2a/b)$  adalah 3,54. Nilai  $K_{SIT}/K_{AA}$  adalah 3,54 menunjukkan bahwa adsorpsi sitronelal pada katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta lebih kuat daripada adsorpsi anhidrida asam asetat. Peningkatan fraksi sitronelal pada permukaan katalis menghalangi adsorpsi anhidrida asam asetat, pada jumlah yang berlebihan akan menutup pori katalis dan

berakibat pada penghambatan laju siklisasi-asetilasi sitronelal menutup. Konstanta laju ditentukan menggunakan  $kSIT/AA = (2/b)$  atau  $kSIT/AA = (a.c)^{1/2}$ . Nilai  $kSIT/AA = (2/b)$  adalah 4,67 mmol (menit. gram katalis)-1, sedangkan nilai  $kSIT/AA = (a.c)^{1/2}$  adalah 3,26 mmol (menit. gram katalis)-1. Nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi  $K_{SIT}/K_{AA} = (2a/b)$  adalah 3,54. Nilai  $K_{SIT}/K_{AA}$  adalah 3,54 menunjukkan bahwa adsorpsi sitronelal pada katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta lebih kuat daripada adsorpsi anhidrida asam asetat. Peningkatan fraksi sitronelal pada permukaan katalis menghalangi adsorpsi anhidrida asam asetat, pada jumlah yang berlebihan akan menutup pori katalis dan berakibat pada penghambatan laju siklisasi-asetilasi sitronelal menutup.

### Simpulan

Kondisi optimum pada reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal terkatalisis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta terjadi pada perbandingan mol [SIT]/[AA]=1:2 dan waktu reaksi 540 menit dengan produk utama reaksi adalah isopulegil asetat dan neoisopulegil asetat. Analisis kinetika siklisasi-asetilasi sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada durasi 350 menit terkatalisis Zr<sup>4+</sup>-zeolit beta dengan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood diperoleh nilai konstanta laju k sebesar 3,26–4,67 mmol (menit. gram katalis)-1 dan nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi  $K_{SIT}/K_{AA}$  sebesar 3,54.

### Daftar Pustaka

- Arvela, M.P., Kumar, N., Nieminen, V., Sjöholm, R., Salmi, T. & Yu. Murzin, D. 2004. Cyclization of Citronellal Over Zeolites And Mesoporous Materials for Production of Isopulegol. *Journal of Catalysis*, 225: 155-169.
- Cahyono, E., M. Muchalal., Triyono & Harno, D.P. 2010. Kinetic Study Cyclisation-Asetilation of (R)-(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite as Solid Solvent. *Indonesian Journal of Chemistry* ISSN 1411-9420, vol 10:198-194.
- Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S. & Harrison, L. J. 2001. Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and other Solid Acids. *Journal of Catalysis*, 200: 352-359.
- Derouane, E. G., Crehan, G., Dillon, C. J., Bethell, H., He, H. & Derouane-And Hamid, S. B., 2000. Zeolite Catalyst as Solid Solvent in Fine Chemical Synthesis. *Journal of Catalysis*, 410.
- Fatimah, Is. 2009. Zirconium Dioxide Dispersed in SiO<sub>2</sub>-Montmorillonit: Heterogeneous Catalyst For Citronellal

- Conversion To Isopulegol. *Journal of applied Sciences Research*. 5(10): 1277-1284.
- Fuentes, M., Magraner, J., Pozaz, C., Roque-Malherbe, R., Pariente, J. P. & Corma, A. 1989. Cyclization of Citronellal to Isopulegol by Zeolit Catalis. *Applied Catalysis*, 47(2): 367-374.
- Mazak, M. 2006. *Modified Zeolite Beta as Catalysts in Friedel-Crafts Alkylation of Resorcinol*. Tesis. UTM.
- Sastrohamidjojo, H. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. Yogyakarta: FMIPA UGM.
- Tateiwa, J., Kimura, A., Takasuka, M., & Uemura, A. 1997. Metal Cation-Exchanged Montmorillonite (Mn<sup>+</sup>-Mont)-Catalysed Carbonyl-ene Reactions. *Journal Chemistry. Soc; Perkin Trans. 1*: 2169-2174.
- Yongzhong, Z., Nie, Y., Jaenicke, S. & Gaik-Khuan Chuah. 2005. Cyclisation of Citronellal over Zirconium Zeolit Beta a Highly Diastereoselective Catalist to (±)-Isopulegol. *Journal of Catalys*, 229: 404-413.