



**Aktivitas Katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam pada
Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol dari Minyak Kayuputih**

skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

Program Studi Kimia

oleh

Eka Alexander

4311410020

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

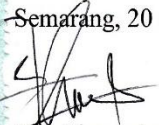
2015

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan peraturan perundang-undangan.



Semarang, 20 Januari 2015


Eka Alexander

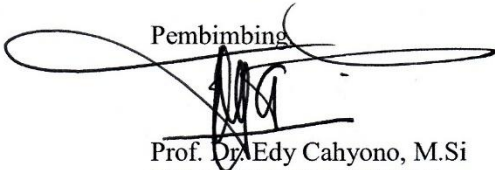
4311410020

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan dihadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 22 Januari 2015

Pembimbing



Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si
NIP 196412051990021001

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

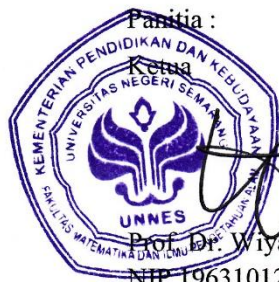
Aktivasi Katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam pada Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih

disusun oleh

Eka Alexander

4311410020

telah dipertahankan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES pada tanggal 14 Januari 2015



Sekretaris



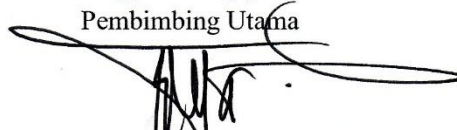
Dra. Woro Sumarni, M.Si
NIP 196507231993032001

Ketua Penguji



Drs. Ersanghono Kusumo M.Si
NIP 195405101980121002

Anggota Penguji/
Pembimbing Utama



Prof. Dr. Ety Cahyono, M.Si
NIP 196412051990021001

Anggota Penguji/
Penguji Pendamping



Dra. Sri Mursiti M.Si
NIP 196709131999032001

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

Jangan biarkan keinginanmu diubah oleh dunia, tapi ubahlah dunia sesuai dengan keinginanmu.

Keindahan hidup bukan dilihat dari sebahagia diri kita, tapi seberapa bahagia orang lain karena kita.

PERSEMBAHAN

- 1. Allah SWT**
- 2. Bapak Ali Nurdin dan Ibu Musa Ningrum**
- 3. Ananda Dany Dwi Kusuma Putra**
- 4. Keluarga Besar Saya**
- 5. Kimia 2010, Spectra FC & Mijen FC**

PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan kasih dan anugerah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan penyusunan skripsi ini dengan judul “**Aktivasi Katalis Fe³⁺-zeolit alam dan Zr⁴⁺-zeolit alam pada Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol dari Minyak Kayuputih**”.

Skripsi ini disusun sebagai syarat untuk mencapai gelar Sarjana Sains program studi kimia di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Pada kesempatan ini, perkenankanlah penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan skripsi ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Rektor Unniversitas Negeri Semarang
2. Dekan FMIPA Unniversitas Negeri Semarang
3. Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang
4. Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si selaku pembimbing yang telah memberikan bimbingan, arahan dan saran kepada penulis selama penyusunan skripsi.
5. Drs. Ersanghono Kusumo, M.Si sebagai dosen penguji I yang telah memberikan masukan, arahan dan saran kepada penulis.
6. Dra. Sri Mursiti, M.Si sebagai dosen penguji II yang telah memberikan masukan, arahan dan saran kepada penulis.

7. Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si sebagai Kepala Laboratorium Kimia Unnes yang telah memberikan izin penelitian.
8. Dosen-dosen Jurusan Kimia FMIPA UNNES atas Ilmu yang diberikan selama menempus studi
9. Semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu per satu.

Demikian ucapan terima kasih dari penulis, semoga Skripsi ini dapat bermanfaat dan dapat memberikan kontribusi positif bagi para pembaca dan perkembangan ilmu pengetahuan dalam dunia penelitian.

Semarang, 20 Januari 2015

Penulis

ABSTRAK

Alexander, Eka .2014. *Aktivasi Katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam pada Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol dari Minyak Kayuputih*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang Skripsi. Pembimbing utama Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si.

Kata Kunci : 1,8-sineol, Fe^{3+} -zeolit alam, Zr^{4+} -zeolit alam, terpineol, 5-isopropil-2-metil-asetofenon, 8-hidroksi-*p*-simena

Telah dilakukan reaksi asetilasi 1,8-Sineol menggunakan katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam. Peranan zeolit alam sebagai pengemban dalam reaksi, dilakukan pula reaksi asetilasi 1,8-Sineol dengan katalis homogen $ZrCl_4$ dan $FeCl_3$. 1,8-Sineol diperoleh dengan cara distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dari minyak kayuputih KPH Gundih-Jawa Tengah. Reaksi asetilasi 1,8-Sineol dalam anhidrida asam asetat dilakukan dengan merefluks selama 12 jam pada suhu 80 °C. Selama reaksi berlangsung, dicuplik 3 mL sampel pada durasi 8, 10, dan 12 jam. Pemisahan produk reaksi dilakukan dengan penambahan n-heksana dan aquades kemudian disentrifugasi. Identifikasi produk reaksi dianalisis menggunakan GC, GC-MS, dan FTIR. Uji aktivitas katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam dalam reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol menghasilkan beberapa produk, antara lain; Terpineol, 5-isopropil-2-metil-asetofenon, 8-Hidroksi-*p*-simena, dengan persentasi sebesar 10,05 %, 6,32% dan 0,99 %.

ABSTRACT

Alexander, Eka. 2014. *Activity Catalyst of Fe³⁺-natural zeolite and Zr⁴⁺-natural zeolite Test in Aromatization Reaction Acetylation 1,8-Cineole from Eucalyptus Oil*. Final Proejct, Chemistry Major of Faculty of Mathematics and Natural sciences Semarang State University. Supervisor Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si

Keywords: 1,8-cineole, Fe³⁺-narural zeolite, Zr⁴⁺-natural zeolite, terpineol, 5-isopropil-2-methyl-asetophenon, 8-hidroxy-*p*-cymene

It had been done the acetylation reaction of 1,8-Cineole using Fe³⁺-natural zeolite and Zr⁴⁺-natural zeolite as catalyst. The role of natural zeolite is as the supporting material in the reaction, it also had been done the acetylation reaction 1,8-Cineole with homogeneous catalyst ZrCl₄ dan FeCl₃. 1,8-Cineole which obtained using fractionation distillation under reduced pressure of eucalyptus oil KPH Gundih-Central Java. The acetylation reaction of 1,8-Cineole in acetic anhydride was done by heating for 12 hours at 80° C. During the reaction, 3 mL sample was picked in the duration of 8, 10, and 12 hours. Isolation the reaction product, it was added n-hexane and distilled water then centrifuged them. The identification of the reaction products were analyzed using GC, GC-MS, and FTIR. The test catalyst activity Fe³⁺ -natural zeolite and Zr⁴⁺-natural zeolite in aromatization-asetylation reaction of 1,8-cineole yields several products, among others; terpineol, 5-isopropil-2-methyl-acetophenon, 8-hydroxy-*p*-cymene, with the percentage of 10.05%, 6.32% and 0.99%.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN	ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING	iii
PENGESAHAN	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	v
KATA PENGANTAR	vi
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	5
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.4. Manfaat Penelitian	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Tanaman kayuputih	7
2.2. Produksi tanaman kayuputih di Indonesia	9
2.3. Mutu minyak kayuputih	10
2.4. Kandungan kimia	10
2.5. Senyawa 1,8-Sineol.....	10
2.6. Isolasi 1,8-Sineol dari minyak kayuputih	11
2.7. Reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol	12
2.8. Zeolit	13
2.9. Preparasi, Aktivasi dan Modifikasi zeolit.....	16
2.10. Zeolit sebagai katalis.....	17

BAB 3 METODE PENELITIAN	
3.1. Variabel penelitian	21
3.2. Alat dan Bahan.....	21
3.3. Cara kerja	22
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Isolasi 1,8-Sineol dari minyak kayuputih	25
4.2. Preparasi dan Karakterisasi katalis Fe ³⁺ dan Zr ⁴⁺ -zeolit alam ...	29
4.3. Reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol	31
BAB 5 PENUTUP	
5.1. Simpulan	48
5.2. Saran	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN	53

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1. Syarat mutu minyak kayuputih	10
2.2. Komponen yang terkandung dalam minyak kayuputih	10
4.1. Hasil distilasi fraksinasi minyak kayuputih	26
4.2. Hasil analisis gugus fungsi.....	29
4.3. Hasil produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Fe ³⁺ -zeolit alam.....	33
4.4. Hasil produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Zr ⁴⁺ -zeolit alam.....	36
4.5. Hasil produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis ZrCl ₄	38
4.6. Hasil produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis FeCl ₃	43

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1. Struktur 1,8-sineol	11
2.2. Skema reaksi 1,8-Sineol dengan Fe^{3+} -zeolit alam dalam anhidrida asetat	13
2.3. Struktur Tetrahedral zeolit	14
4.1. Kromatogram (GC) pada minyak kayuputih	26
4.2. Spektrum massa 1,8-Sineol puncak nomor 8.....	26
4.3. Kromatogram fraksi 2 hasil distilasi dan redistilasi 1,8-Sineol	28
4.4. Spektrum FTIR 1,8-Sineol hasil distilasi minyak kayuputih.....	28
4.5. Struktur kerangka katalis (a) Fe^{3+} -zeolit alam dan (b) Zr^{4+} -zeolit alam	30
4.6. Spektrum katalis zeolit alam, Fe^{3+} , dan Zr^{4+} -zeolit alam.....	30
4.7. Kromatogram GC hasil aromatisasi 1,8-Sineol terkatalis Fe^{3+} -zeolit alam 8, 10, dan 12 jam.....	32
4.8. Grafik komponen produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol dengan katalis Fe^{3+} -zeolit alam.....	33
4.9. Kromatogram GC hasil aromatisasi 1,8-Sineol terkatalis Zr^{4+} -zeolit alam 8, 10, dan 12 jam.....	34
4.10. Grafik komponen produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol dengan katalis Zr^{4+} -zeolit alam	35
4.11. Kromatogram GC hasil aromatisasi 1,8-Sineol terkatalis ZrCl_4 4, 8, dan 12 jam.....	37
4.12. Grafik komponen produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol dengan katalis ZrCl_4	38
4.13. Spektrum FTIR 1,8-Sineol dan hasil aromatisasi 1,8-Sineol dengan katalis ZrCl_4 selama 12 jam.....	39
4.14. Kromatogram GC-MS hasil antara reaksi aromatisasi 1,8-Sineol dengan katalis ZrCl_4	40
4.15. Spektrum massa (a) 1,8-sineol puncak nomor 1, (b) dehidro- <i>p</i> -simena puncak nomor 2 dan (c) α -terpineol asetat puncak nomor 3.....	41
4.16. Kromatogram GC hasil aromatisasi 1,8-Sineol terkatalis FeCl_3 4, 8, dan 12 jam.....	42
4.17. Grafik komponen produk reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol	

dengan katalis FeCl ₃	43
4.18. Spektrum FTIR 1,8-Sineol dan hasil aromatisasi 1,8-Sineol dengan katalis FeCl ₃ selama 12 jam	44
4.19. Kromatogram GC-MS hasil antara reaksi aromatisasi 1,8-Sineol dengan katalis FeCl ₃	45
4.20. Spektrum massa (a) terpineol puncak nomor 1, (b) 5-isopropil -2-metil-asetofenon puncakn nomor 4 dan (c) 8-hidroksi- <i>p</i> -simena puncak nomor 5	46
4.21. Reaksi Pembentukan Produk dari Aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dalam anhidrida asam asetat.....	47

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1.1.Isolasi 1,8-Sineol dari minyak kayuputih	53
1.2.Aktivasi zeolite dengan perlakuan asam	54
1.3.Preparasi katalis Fe ³⁺ -zeolit alam.....	55
1.4.Preparasi katalis Zr ⁴⁺ -zeolit alam.....	55
1.5.Reaksi 1,8-Sineol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Fe ³⁺ -Za.....	56
1.6.Reaksi 1,8-Sineol dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis Zr ⁴⁺ -Za	57
2.1. Hasil GC-MS dari minyak kayuputih	58
2.2. Hasil Spektrum FTIR hasil isolasi 1,8-Sineol.....	79
2.3. Hasil Spektrum FTIR dari katalis Zeolit alam, Fe ³⁺ -zeolit alam dan Zr ⁴⁺ -zeolit alam.....	82
2.4. Kromatogram hasil distilasi dan redistilasi 1,8-Sineol	88
2.5. Kromatogram GC hasil aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol.....	92
2.6. FTIR hasil aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol	116
2.7. GC-MS hasil aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol	122
2.8. Foto penelitian.....	136

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Minyak atsiri merupakan zat yang memberikan aroma pada tumbuhan. Minyak atsiri memiliki komponen volatil pada beberapa tumbuhan dengan karakteristik tertentu. Saat ini, minyak atsiri telah digunakan sebagai parfum, kosmetik, bahan tambahan makanan dan obat (Buchbauer, 1991).

Minyak kayuputih merupakan salah satu minyak atsiri yang diperoleh dari hasil penyulingan daun kayuputih. Minyak kayuputih memiliki aktivitas stimulan dan relaksan serta memiliki fungsi sebagai antiseptik, astringen dan sedatif (penenang). Minyak kayuputih digunakan baik secara internal maupun eksternal. Secara tradisional minyak kayuputih digunakan untuk mengobati bronkitis, sinus dan radang tenggorokan, selain itu beberapa penyakit yang dapat diobati dengan minyak kayuputih adalah jerawat, memar, diare, sakit telinga, sakit kepala, cegukan, peradangan, malaria, rematik, sakit gigi, kelainan tulang dan persendian, luka bakar dan kram. Minyak kayuputih sering dikombinasikan dengan minyak herbal lainnya untuk mengobati bronkitis, batuk, dan flu. Adapun bagian dari tanaman kayuputih yang dimanfaatkan untuk menghasilkan minyak kayuputih adalah daunnya. Daun kayuputih ini memiliki bau yang khas dan berkhasiat sebagai penghangat. Kayuputih dapat

tumbuh di tanah tandus, tahan panas dan dapat bertunas kembali setelah terjadi kebakaran. Tanaman ini dapat ditemukan dari dataran rendah sampai 400 m diatas permukaan laut. Tanaman kayuputih ini memiliki daun yang berbentuk jorong, ujung dan pangkalnya runcing, tulang daun hampir sejajar dan jika daunnya diremas atau dimemarkan maka akan berbau minyak kayuputih.

Menurut Cahyono (1996) dalam penelitiannya reaksi aromatisasi asetilatif didapat produk utama dari reaksi 1,8-sineol dengan FeCl_3 dalam anhidrida asetat adalah senyawa aromatik *p*-simena dan 5-isopropil-2-metilasetofenon, begitu juga bila FeCl_3 diganti dengan ZnCl_2 produk yang diperoleh adalah *p*-simena dan 5-isopropil-2-metilasetofenon. Reaksi 1,8-sineol dengan katalis asam lewis dalam anhidrida asetat sangat kompleks. Reaksi dengan katalis FeCl_3 dan ZnCl_2 memperlihatkan bahwa kedua katalis tersebut menghasilkan produk utama yang sama, namun FeCl_3 dapat lebih selektif untuk memperoleh produk *p*-simena dan 5-isopropil-2-metil-asetofenon dibanding dengan katalis ZnCl_2 . Hasil penelitian ditunjukkan angka banding produk *p*-simena terhadap produk derivat asetofenon dengan katalis FeCl_3 adalah 4,61 dan 2,08 sedangkan dengan katalis ZnCl_2 adalah 0,59 dan 1,38.

Cahyono *et al.*,(2009) telah meneliti penggunaan katalis asam Lewis (ZnCl_2 dan FeCl_3) dan zeolit alam termodifikasi (H-Za, Zn^{2+} -Za, dan Fe^{3+} -Za) untuk reaksi siklisasi asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dari minyak serih. Produk utama reaksi ini adalah campuran isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA) Diketahui Zn^{2+} -Za memiliki aktifitas dan selektifitas tinggi.

Berdasarkan hasil penelitiannya, Yongzhong *et al.*, (2005) menyatakan bahwa permukaan katalis yang terhidroksilasi mempunyai peran penting pada aktivitas katalis, karena sesuai dengan mekanisme yang diusulkan yaitu keberadaan sisi asam Lewis serta asam Brønsted. Pernyataan tersebut diperkuat oleh penelitian Trasarti *et al.*, (2007) bahwa kecepatan pembentukan isopulegol lebih tinggi dengan menggunakan katalis yang mengandung dua sisi asam Lewis serta asam Brønsted seperti zeolit HBEA, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ atau Al-MCM-41 dibandingkan dengan katalis yang hanya mengandung asam Lewis (ZnO/SiO) maupun katalis yang mengandung asam Brønsted kuat (CsHPA), dengan demikian dapat disimpulkan bahwa katalis yang memiliki aktivitas dan selektivitas baik untuk siklisasi sitronelal adalah katalis yang memiliki dua sisi asam Lewis kuat dan asam Brønsted yang lemah. Menurut Ifitah (2004) menggunakan katalis $\text{Zn}/\gamma\text{-Alumina}$ dalam pelarut metanol untuk mensintesis senyawa yang sama dari sitronelal. Hasil yang diperoleh adalah konversinya mencapai 95,48% dan stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol 63,87%.

Siklisasi sitronelal dilakukan dengan menggunakan dua katalis asam Lewis dan temperatur reaksi yang berbeda. Siklisasi yang pertama antara *R*-sitronelal 89% hasil isolasi dari minyak sereh wangi Mahapengiri, asam asetat anhidrida, dan katalis FeCl_3 pada temperatur ruang dalam kondisi atmosfer nitrogen selama 3 jam, siklisasi yang kedua antara *R*-sitronelal 89%, asam asetat anhidrida, dan katalis ZnCl_2 pada temperatur 80°C dalam kondisi atmosfer nitrogen selama 3 jam. Rasio produk stereoisomer pulegil asetat untuk katalis FeCl_3 16:6:1 sedangkan untuk katalis ZnCl_2 122:43:1. Perbedaan rasio tersebut

dapat dipahami karena perbedaan sifat dan reaktivitas kedua asam Lewis tersebut. FeCl_3 lebih reaktif daripada ZnCl_2 (Anshori *et al.*, 2008).

Zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam, dengan demikian harganya jauh lebih murah daripada zeolit sintesis. Zeolit alam merupakan mineral yang jumlahnya banyak tetapi distribusinya tidak merata; seperti klinoptilolit, mordenit, phillipsit, chabazit dan laumontit. Zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Mg, dan Fe serta kiralitasnya kurang baik. Keberadaan pengotor-pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, absorben, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi terlebih dahulu. Selain untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat pada zeolit alam proses aktivasi zeolit juga ditujukan untuk memodifikasi sifat-sifat dari zeolit, seperti luas permukaan dan keasaman. Luas permukaan dan keasaman yang meningkat akan menyebabkan aktivitas katalitik dari zeolit meningkat. Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Yuanita, 2010).

Katalis yang mengandung dua sisi asam Lewis serta asam Brønsted seperti zeolit H-Beta mempunyai kecepatan pembentukan isopulegol yang tinggi. Untuk mengubah sifat permukaan zeolit perlu dilakukan modifikasi (Hamdan, 1992) dengan menggunakan logam-logam transisi seperti Zn dan Fe, Ti, V, Zr, dan Cr dalam ikatan silika dan silika-alumina (Beck *et al.*, 1992; Corma *et al.*, 1994). Dilaporkan bahwa hasil uji keasaman dengan teknik

adsorpsi piridin menunjukkan keasaman katalis (sisi asam Brønsted dan Lewis) meningkat dengan penambahan ion logam Zn dan Fe.

Dalam penelitian ini akan dipreparasi dan karakterisasi katalis dari Fe^{3+} dan Zr^{4+} yang diimbangkan pada zeolit alam. Selektivitas produk reaksi asetilatif dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain temperatur dan katalis yang sesuai untuk mempercepat jalannya reaksi dalam menghasilkan produk.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan pada uraian latar belakang di atas dapat dirumuskan masalah sebagai berikut :

- a. Bagaimana preparasi dan karakterisasi katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam?
- b. Bagaimana aktivitas dan selektivitas katalis zeolit alam termodifikasi dalam reaksi aromatisasi 1,8-sineol ?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah di atas dapat dipaparkan tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

- a. Mendapatkan katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam.
- b. Mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis zeolit alam termodifikasi dalam reaksi aromatisasi 1,8-sineol ?

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diambil dari penulisan ini adalah untuk mendapatkan produk-produk hasil aromatisasi asetilatif 1,8-sineol.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman kayuputih

Tumbuhan kayuputih (*Melaleuca leucadendra* (L.) L), merupakan salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang mana daun tumbuhan ini mengandung minyak atsiri sekitar 0,5 -1,5% tergantung efektivitas penyulingan dan kadar minyak yang terkandung terhadap bahan yang disuling.

Sistematika tumbuhan ini adalah sebagai berikut:

Kingdom : Plantae
Divisio : Spermatophyta
Kelas : Dicotyledonae
Ordo : Myrtales
Family : Myrtaceae
Genus : Melaleuca
Spesies : *Melaleuca Leucadendra*, (L.) L

Tumbuhan kayuputih (*Melaleuca leucadendra* (L.) L) merupakan tumbuhan perdu yang mempunyai batang pohon kecil dengan banyak anak cabang yang menggantung ke bawah. Daunnya berbentuk lancip dengan tulang daun yang sejajar. Bunga kayuputih berwarna merah, sedangkan kulit batang kayunya berlapis-lapis dengan permukaan terkelupas. Keistimewaan tanaman ini adalah mampu bertahan hidup di tempat yang kering, di tanah yang berair, atau di daerah yang banyak memperoleh guncangan angin atau sentuhan air laut. Tanaman ini tumbuh liar di daerah berhawa panas. Tanaman kayuputih tidak

memerlukan syarat tumbuh yang spesifik. Pohon kayuputih dapat mencapai ketinggian 45 kaki. Dari ketinggian antara 5 - 450 m di atas permukaan laut, terbukti bahwa tanaman yang satu ini memiliki toleransi yang cukup baik untuk berkembang (Lutony, 1994).

Bagian yang paling berharga dari tanaman kayuputih untuk keperluan produksi minyak atsiri adalah daunnya. Daun kayuputih yang akan disuling minyaknya mulai bisa dipangkas atau dipungut setelah berumur lima tahun. Seterusnya dapat dilakukan setiap enam bulan sekali sampai tanaman berusia 30 tahun. Di beberapa daerah yang subur, tanaman kayuputih telah bisa dipungut daunnya pada usia dua tahun. Setiap pohon kayuputih yang telah berumur lima tahun atau lebih dapat menghasilkan sekitar 50-100 kg daun berikut ranting.

Daun tanaman kayuputih yang masih terlalu muda atau terlampau tua akan menghasilkan rendemen minyak yang sedikit dengan mutu yang rendah. Tempat penimbunan daun sebelum disuling sebaiknya dibuat dalam bentuk rak-rak atau menebarkan daun di lantai yang kering dengan ketinggian kurang lebih 20 centimeter (cm) dengan kondisi suhu kamar dan sirkulasi udara yang terbatas. Hal ini bertujuan agar mencegah terjadinya fermentasi daun yang dapat menurunkan kadar sineol dalam daun.

Jenis tanaman kayuputih terdiri dari dua jenis, yaitu : tanaman kayuputih yang berjenis daun hijau dan berdaun merah. Berdasarkan penelitian, tanaman kayuputih yang berdaun hijau memiliki kandungan sineol dua kali lebih tinggi daripada tanaman kayuputih berdaun merah. Sedangkan berdasarkan daerah

tumbuhnya, tanaman kayuputih yang tumbuh di daerah pegunungan mampu untuk menghasilkan sineol lebih banyak dibandingkan dengan tanaman kayuputih yang tumbuh di daerah dataran rendah dan berawah (Hatta, 2003).

2.2 Produksi tanaman kayuputih di Indonesia

Di Indonesia ada beberapa daerah yang memproduksi minyak kayuputih, seperti di Jawa, NTT, Papua dan Maluku. Menurut Toni (2005), secara kuantitas produksi minyak kayuputih di Indonesia belum dapat memenuhi kebutuhan dalam negeri, sehingga untuk pemenuhannya harus dilakukan impor tambahan minyak kayuputih dari luar negeri sebanyak 1000 ton olahan per tahun untuk dapat memenuhi kebutuhan atau permintaan minyak kayuputih di dalam negeri, oleh sebab itu pemerintah perlu memperluas lahan hutan kayuputih seluas 56.000 hektar.

Produksi minyak kayuputih di Provinsi Jawa Barat pada tahun 2000 mencapai 56.219 ton, pada tahun 2001 mencapai 56.754 ton, dan pada tahun 2002 mencapai 72.062 ton. Provinsi Jawa Timur tahun 2000 mencapai 72.062 ton, dan pada tahun 2001 mencapai 73.089 ton dan pada tahun 2002 mencapai 77.480 ton (Parera, 2005). Sedangkan di Provinsi Maluku, rata-rata produksi berkisar antara 32.494 ton sampai 265.013 ton per tahun (Balai Ristand Indag Ambon, 2003).

2.3 Mutu minyak kayuputih

Tabel 2.1 Syarat mutu minyak kayuputih

Jenis uji	Persyaratan
Warna	Jernih sampai kuning kehijauan
Berat jenis pada 20°C	0,900-0,930
Indeks bias (nD ²⁰)	1,450-1,470
Putaran optik	0-4°
Kandungan sineol	50%-60%
Kelarutan dalam etanol 70%	1:1 sampai 1:10 jernih

(SNI, 2006)

2.4 Kadungan kimia

Kandungan kimia dari minyak kayuputih yang dihasilkan dari tumbuhan

Melaleuca leucadendra (L). L. dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 2.2 komponen yang terkandung dalam minyak kayuputih

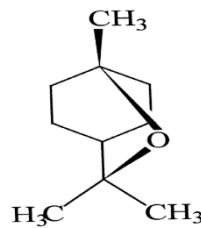
Nama komponen kimia	Kadar %
β – pinena	1,21
1,8 – Sineol	60,03
Terpinolena	0,47
4, 11, 11, -tetrametil – 8 metilen	1,44
β linalool	1,59
Kariofilena	1,26
α-kariofilena	0,52
Isokariofilena	0,87
dehidro – 1,1,4,7, - tetrametil elemol	5,32
α –terpineol	14,96

Berdasarkan data di atas, tampak bahwa 1,8 sineol merupakan komponen terbesar dalam minyak kayuputih dengan prosentase mencapai 60% (SNI, 2006).

2.5 Senyawa 1,8-Sineol

Sineol menurut ilmuwan merupakan komponen aktif dari minyak kayuputih. Sineol adalah suatu eter siklis dengan rumus empiris C₁₀H₁₈O.

Sineol merupakan suatu zat cair tidak berwarna, memiliki titik didih 174°C - 177°C dengan tekanan 69 mmHg dan memiliki karakteristik bau yang khas. Sineol memiliki massa jenis yang kecil dibandingkan dengan air (0,927 g/mL pada 20°C). Sineol mempunyai daya larut terbatas dalam air (0,4% pada 20°C dari berat air). Struktur molekul dari 1,8-Sineol memperlihatkan sistem "cincin terpadu" sikloheksana dengan 6 atom karbon dan 2 cincin eter siklis dari 5 atom karbon dan 1 atom oksigen.



Gambar 2.1 Struktur 1, 8-Sineol

2.6 Isolasi 1,8-Sineol dari minyak kayuputih

Isolasi 1,8-Sineol dengan cara pembentukan senyawa gabungan (addition compound) dengan resorsinol, o-kresol dan asam fosfat kurang efektif. Untuk memperoleh kadar 1,8-sineol dilakukan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan, karena komponen 1,8-sineol memiliki titik didih cukup tinggi (174-177°C). Cara ini dapat menurunkan titik didih sehingga dapat dihindari dekomposisi oksidatif komponen minyak oleh temperatur tinggi (Cahyono, 1996).

Dengan menggunakan cara distilasi fraksinasi diharapkan dapat diperoleh hasil isolasi dengan kadar 1,8-Sineol lebih maksimal.

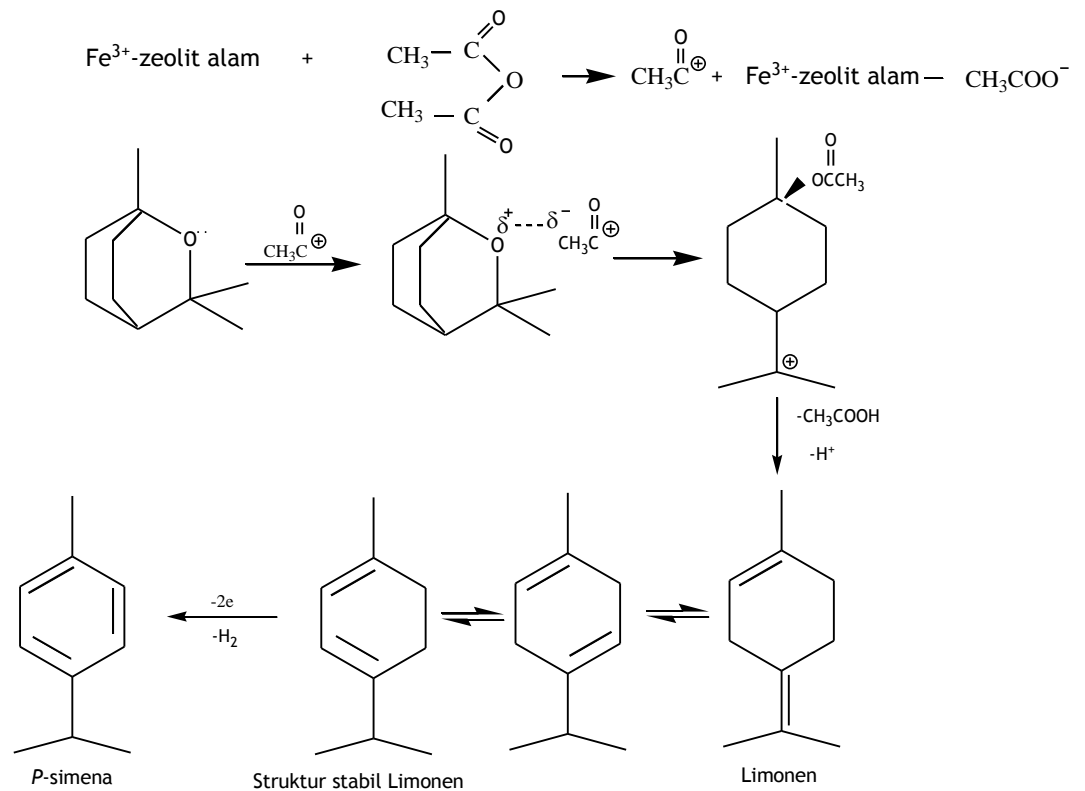
2.7 Reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-Sineol

Senyawa 1,8-sineol memiliki struktur yang teregang, oleh karena itu tingkat kebasaaan eter lewis ini cukup besar sehingga lebih reaktif dari senyawa eter pada umumnya. 1,8-Sineol diduga dapat mengalami reaksi substitusi maupun eliminasi. Untuk mengetahui selektivitas reaksi bersaing ini, dibahas faktor-faktor yang mendukung reaksi substitusi dan eliminasi pada reaksi alkil halida dengan nukleofil ^-OH dalam H_2O . Ada kesamaan reaksi ini dengan reaksi substitusi/eliminasi dalam pemutusan eter jika dipandang $-OR$ sebagai gugus pergi sebagaimana dalam alkil halida.

Menurut Sykes (1986), dalam reaksi bersaing substitusi/eliminasi ada tiga hal utama yang perlu diperhatikan :

- a. Faktor-faktor yang mempengaruhi perbandingan hasil $E1/S_{N1}$,
- b. Faktor-faktor yang mempengaruhi perbandingan hasil $E2/S_{N2}$, dan
- c. Faktor-faktor yang mempengaruhi perubahan jejak yakni $E1/S_{N1}$ menjadi $E2/S_{N2}$ atau sebaliknya.

Bedasarkan hasil penelitian Neuman dan Lissel, diduga campuran produk dehidrasi 1,8-sineol akan mengalami isomerisasi menjadi α -terpinena. Diena terkonjugasi ini selanjutnya mengalami dehidrogenasi menjadi p -simena. Reaktivitas pereaksi asam lewis dalam anhidrida asetat pada reaksi isomerisasi dan aromatisasi telah dibuktikan dari siklisasi-aromatisasi asetilatif sitral menjadi p -simena (Bhatia *et al*, 1993).

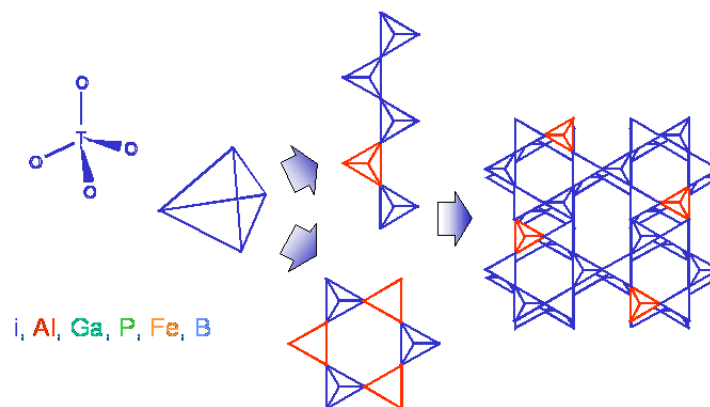


Gambar 2.2 Skema reaksi 1,8-sineol dengan Fe^{3+} -Zeolit alam dalam anhidrida asetat

2.8 Zeolit

Zeolit adalah satu dari senyawa-senyawa aluminosilikat yang mempunyai mikropori. Struktur pembangun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Tetrahedral-tetrahedral ini saling berhubungan pada sudut tetrahedral yaitu pada oksigennya. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, zeolit tersusun berdasarkan struktur tetrahedral TO_4 , dimana T adalah atom aluminium atau atom silikon (fosfor pada aluminofosfat).

Zeolit didefinisikan sebagai silica-alumunium hidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi. terbentuk oleh alumina (AlO_4^{5-}) dan silika (SiO_4^{4-}) dengan rongga-rongga di dalam yang terisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Handoko, 2009).



Gambar 2.3 Struktur tetrahedral zeolit. Susunan tetrahedral ini menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit (Schmidt, 2007).

Bentuk jaringan 3-dimensi merupakan hasil dari penggabungan keempat sudut tetrahedral yang menghasilkan senyawa mikropori dengan kerapatan rendah. Struktur zeolit dapat diasumsikan sebagai satu komponen kecil maupun komponen besar berupa rantai, lapisan-lapisan, atau bentuk lainnya. Bentuk komponen kecil ditunjukkan oleh Gambar 2.3 (Schmidt, 2007).

Secara umum zeolit mempuny dibagi menjadi dua macam yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik dan mempunyai sifat-sifat yang mempunyai sifat bermacam-macam juga.

a. Zeolit sintesis

Zeolit sintetis adalah suatu senyawa kimia yang mempunyai sifat fisik dan kimia yang sama dengan zeolit alam. Zeolit ini dibuat dari bahan lain dengan proses sintesis. Mineral zeolit sintetis yang dibuat tidak dapat sama persis dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintetis mempunyai sifat fisis yang jauh lebih baik. Beberapa penamaan zeolit sintetis sama dengan nama zeolit alam dengan menambahkan kata sintetis dibelakangnya sehingga dalam dunia perdagangan muncul nama zeolit sintetis seperti zeolit A, zeolit K-C, dll (Saputra, 2006).

b. Zeolit alam

Merupakan suatu kelompok mineral yang dihasilkan dari proses hidrotermal pada batuan beku basa. Mineral ini biasanya dijumpai mengisi celah-celah maupun rekahan dari batuan tersebut. Selain itu zeolit juga merupakan endapan dari aktifitas vulkanik yang banyak mengandung unsur silika (Saputra, 2006). Pada umumnya, zeolit dibentuk oleh reaksi dari air pori dengan berbagai mineral seperti gelas, lempung yang mengandung sedikit kristal, plagioklas, ataupun silika. Bentuk zeolit mengandung perbandingan yang besar dari M^{2+} dan H^+ pada Na^+ , K^+ dan Ca^{2+} . Pembentukan zeolit alam ini tergantung pada komposisi dari batuan induk, temperatur, tekanan parsial dari air, pH dan aktifitas dari ion-ion tertentu.

Zeolit alam mempunyai kelimpahan yang cukup besar khususnya pada lokasi yang secara geografis terletak di jalur pegunungan vulkanik. Sedangkan

zeolit sintetik telah banyak dikembangkan oleh para peneliti dari skala laboratorium hingga skala industri.

Posisi strategis Indonesia yang terletak pada daerah jalur gunung vulkanik memberikan beberapa kelebihan, salah satunya sebagai negara yang memiliki kekayaan sumber daya alam mineral yang beragam termasuk banyaknya lokasi sumber zeolit alam. Indonesia memiliki sejumlah sumber zeolit alam yang terdapat di beberapa daerah seperti Wonogiri, Bogor, Malang.

2.9 Preparasi, aktivasi dan modifikasi zeolit

Tahap preparasi zeolit bertujuan untuk memperoleh ukuran produk yang sesuai dengan tujuan penggunaan. Preparasi ini terdiri dari tahap peremukan (*crushing*) sampai penggerusan (*grinding*), Setelah itu proses aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu secara fisis dan kimiawi. Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Pemanasan dilakukan dalam oven pada suhu 120⁰C selama 3 jam. Aktivasi secara kimia dilakukan dengan larutan asam HF, HCl, dan NH₄Cl dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit pada jangka waktu tertentu, kemudian dicuci dengan AgNO₃ sampai bebas Cl⁻ dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400° C selama 3 jam dengan mengalir gas N₂, dan kemudian memodifikasi zeolit untuk

mengubah struktur kerangka zeolit, mengubah kation pengganti, meningkatkan nisbah Si/Al dan memperluas permukaan.

Situs aktif katalis inilah yang telah mengadsorpsi reaktan. Ketika reaktan telah teradsorpsi pada permukaan, reaktan mampu bereaksi untuk membentuk produk. Untuk itu berlaku asumsi (Cahyono, 2004):

- a. Situs aktif pada permukaan katalis seragam dan memiliki tingkat energi yang sama,
- b. Maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada situs aktif,
- c. Molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif,
- d. Reaksi antara terjadi setelah kedua reaktan tersebut teradsorpsi pada permukaan katalis.

2.10 Zeolit sebagai katalis

Permukaan rongga zeolit mengandung gugus asam yang memberikan sifat keasaman pada zeolit sehingga memungkinkan zeolit dapat digunakan sebagai katalis. Bentuk Kristal zeolit yang teratur dengan rongga-rongga yang saling berhubungan ke segala arah menyebabkan permukaan zeolit menjadi sangat luas. Dengan adanya permukaan yang luas inilah zeolit dapat juga dimanfaatkan sebagai absorben. Selain itu, Kristal zeolit mengandung gugus aktif yang terletak pada pori-pori antar kristal, dan juga permukaan rongga zeolit mengandung gugus asam Bronsted dan asam lewis. Asam menurut

Bronsted adalah spesi yang mendonorkan proton, sedangkan menurut Lewis adalah spesi yang menerima pasangan elektron. Kedua sifat di atas memungkinkan zeolit dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi yang membutuhkan situs asam (Hermawan, 2013).

Zeolit memiliki karakteristik pori dan saluran. Gabungan dari karakteristik pori dan saluran pada zeolit menjadikan zeolit memiliki sifat selektifitas. Aktifitas zeolit sebagai katalis diperoleh dari situs asam yang dilokasikan di dalam pori-pori kristal dan reaksi katalitik zeolit terjadi di dalam pori-porinya. Oleh karena itu, sifat zeolit yang sangat penting sebagai katalis adalah ukuran pori-pori dan volume kosong yang besar. Aktifitas asam dari zeolit bergantung akan adanya ion bervalensi 3 seperti Al^{3+} dalam kerangka zeolit (tetrahedral $-SiO_4$). Tanpa kehadiran Al^{3+} kristal silika ini tidak mempunyai aktifitas asam. Pusat aktif dari katalis zeolit adalah keasaman gugus hidroksil yang telah diasosiasikan dengan dengan atom Al pada tetrahedral (Hamdan, 1992).

Menurut Triyono (1994), keunggulan sifat katalitik zeolit ditentukan oleh 3 faktor, yaitu:

1. Seluruh kristal yang sangat teratur, ukuran pori yang seragam mengakibatkan hanya molekul reaktan dengan ukuran lebih kecil dari ukuran tertentu dapat bereaksi.
2. Dengan adanya gugus hidroksil yang sangat asam maka dapat memulai reaksi karbonium.

3. Dengan adanya medan elektromagnetik yang sangat besar disekitar kation dapat menginduksi reaktivitas molekul reaktan, sehingga aktivitas katalitiknya sangat ditentukan oleh sifat kation, yang dapat juga mempengaruhi keasaman dari gugus hidroksil.

Ada dua mekanisme yang biasa digunakan untuk menerangkan interaksi antar molekul reaktan pada katalis heterogen. Kedua mekanisme tersebut adalah mekanisme Langmuir-Hinshelwood dan mekanisme Eley-Rideal. (Triyono, 2002).

1. Mekanisme Langmuir-Hinshelwood

- a. Bahwa sebenarnya suatu katalis biasanya terdiri atas beberapa macam situs aktif yang mempunyai sifat berbeda sehingga mempunyai kekuatan ikatan yang berbeda-beda pula terhadap molekul-molekul reaktan yang sama. Model mekanisme Langmuir-Hinshelwood digunakan dengan batasan atau asumsi bahwa situs aktif pada permukaan seragam (homogen), dan mempunyai tingkat tenaga yang sama.
- b. Bahwa sebenarnya situs aktif dapat mengadsorpsi lebih dari satu molekul reaktan bergantung pada konsentrasi reaktan. Namun sebagai batasan dari mekanisme ini adalah maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada satu situs aktif.
- c. Molekul-molekul reaktan yang dapat teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif.
- d. Untuk reaksi bimolekuler maka reaksi terjadi antar molekul yang teradsorpsi.

2. Mekanisme Eley-Rideal

Berbeda dengan mekanisme Langmuir-Hinshelwood, dimana untuk reaksi bimolecular maka reaksi terjadi antar molekul yang teradsorpsi, di dalam mekanisme Eley-Rideal molekul teradsorpsi bereaksi dengan molekul di dalam fasa fluida atau molekul yang tidak teradsorpsi. Pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-Sineol dalam anhidrida asam asetat termasuk dalam mekanisme Langmuir-Hinshelwood karena pada saat terjadi reaksi antara kedua senyawa tersebut yaitu 1,8-Sineol dan anhidrida asam asetat berada di permukaan katalis dan produk reaksi akan terdesorpsi dari katalis.

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Variabel Penelitian

3.1.1 Variabel bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah katalis Fe^{3+} -zeolit alam, Zr^{4+} -zeolit alam dan waktu reaksi (8, 10, dan 12 jam).

3.1.2 Variabel terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-Sineol yaitu terpineol, 5-isopropil-2-metil-asetofeno, 8-hidroksi-*p*-simena.

3.1.3 Variabel terkendali

Variabel terkendali dalam penelitian ini adalah, alat penelitian, cara kerja, kecepatan pengadukan dan temperatur (80°C).

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi : Seperangkat alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, pompa vakum, seperangkat alat refluks, vacuum rotavapor buchii, oven, alat-alat gelas, Frontier FTIR Perkin Elmer Spectrum 100, kromatografi gas (GC) Hawlett Packard 5890 Series II, dan kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS) Shimadzu QP 5000.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Minyak Kayuputih, zeolit alam, $ZrCl_4$ (*E-Merck*), $FeCl_3$ (*E-Merck*), anhidrida asam Asetat (*E-Merck*), n-heksana (*E-Merck*), aquademin, $AgNO_3$ (*E-Merck*), $NaHCO_3$ (*E-Merck*), HCl (*E-Merck*), NH_4Cl (*E-Merck*), Na_2SO_4 anhidrat (*E-Merck*), HF (*E-Teknis*) dan gas N_2 .

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Identifikasi kompoen dalam minyak kayuputih

Dilakukan identifikasi untuk mengetahui senyawa apa saja yang terdapat di dalam minyak kayuputih. Minyak kayuputih yang akan digunakan diidentifikasi dengan menggunakan alat GC-MS.

3.3.2 Isolasi 1,8-Sineol dari minyak kayuputih dengan destilasi fraksinasi

Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah dengan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Minyak kayuputih sebanyak 2,2 L di destilasi sebanyak 10 kali setiap kali distilasi menggunakan 200 mL minyak kayuputih. Minyak kayuputih sebanyak 200 mL dimasukkan kedalam labu distilasi yang telah berisi batu didih. Alat distilasi diset sesuai parameter yang diinginkan yaitu tekanan diatur sesuai dengan yang diinginkan yaitu 50 mmHg pada suhu 90-120 °C. Temperatur puncak, temperatur penangas, dan tekanan pada saat distilat keluar, semuanya dicatat. Baik untuk distilat yang pertama keluar maupun distilat selanjutnya. Destilat ditampung pada fraksi 1, 2, dan 3. Fase air dan minyak kayuputih dipisahkan dengan labu jantung. Minyak dianalisis dengan menggunakan GC.

3.3.3 Aktivasi zeolit alam dengan perlakuan HF, HCL dan NH₄Cl

Bongkahan zeolit alam dihaluskan hingga diperoleh butiran homogen lolos ayakan 100 mesh. Hasil ayakan dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C, selama 3 jam. Sebanyak 100 g zeolit alam 100 mesh direndam dalam 20 mL asam fluorida 1% selama 15 menit dan direndam kembali kedalam 250 mL asam klorida 3 M selama 30 menit kemudian dikeringkan. Hasil aktivasi ini disebut zeolit alam.

Selanjutnya setiap 20 g zeolit alam dimasukkan dalam 250 mL larutan amonium klorida 3 M. Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya campuran dicuci dan disaring dalam corong buchner dengan air mengalir hingga bebas ion klorida (Cl⁻). Sampel dikeringkan kembali pada suhu 120° C selama 3 jam, kemudian dikalsinasi pada suhu 400° C selama 4 jam dalam tanur kalsinasi dengan dialiri gas N₂.

3.3.4 Preparasi dan karakterisasi katalis Fe³⁺ dan Zr⁴⁺-zeolit alam

Sebanyak 4 g zeolit alam aktif direndam dalam (1) 25 mL FeCl₃ 1 M, (2) 25 mL ZrCl₄ 1 M, campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu 70° C dengan pengaduk magnet hingga semua pelarut menguap dan dikalsinasi pada suhu 400° C selama 4 jam dengan dialiri gas N₂. Hasil dari proses ini disebut (1) Fe³⁺-zeolit alam, (2) Zr⁴⁺-zeolit alam.

3.3.5 Reaksi aromatisasi 1,8-Sineol dengan anhidrida asam asetat

Memasukkan 7,5 g (44,3 mmol) 1,8-sineol, 14mL (148,2 mmol) anhidrida asam asetat dan (1) 1 g Fe³⁺-zeolit alam, (2) 1 g Zr⁴⁺-zeolit alam kedalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, termometer

dan pengaduk magnet. Campuran kemudian diaduk dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 12 jam (diambil 8, 10, dan 12 jam). Setelah dingin, dipindahkan dalam corong pisah (125mL) kemudian ditambah dengan aquades 30 mL dan diekstraksi dengan 3 x 10 mL n-heksana. Fraksi organik dinetralkan dengan larutan jenuh NaHCO_3 dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat. Sedangkan pelarut diuapkan dengan menggunakan evaporator. Hasil yang didapat diuji dengan KG. Kromatogram-kromatogram yang diperoleh dibandingkan untuk mengetahui katalis mana yang lebih efektif dan selektif.

BAB 5

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Isolasi senyawa 1,8-sineol dari minyak kayuputih hasil produksi dari Pabrik Penyulingan Minyak Kayuputih KPH Gundih-Jawa Tengah dapat dilakukan dengan cara distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil analisis dengan menggunakan GC-MS terdapat 20 komponen dengan komponen utama yaitu 1,8-sineol. Kemurnian senyawa 1,8-sineol yang diperoleh dari hasil isolasi sebesar 83,36%.
2. Hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat terkatalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam kurang efektif. Hasil reaksi dengan katalis Fe^{3+} -zeolit alam di dapatkan beberapa produk, antara lain; 5-isopropil-2-metil-Asetofenon sebesar 5,77% dan 8-Hidroksi-*p*-simena sebesar 0,45% dan hasil reaksi dengan katalis Zr^{4+} -zeolit alam 5-isopropil-2-metil-Asetofenon sebesar 6,31% dan 8-Hidroksi-*p*-simena sebesar 0,48%. Sebaliknya dengan hasil pembanding FeCl_3 dan ZrCl_4 sangat efektif, FeCl_3 di dapatkan produk 5-isopropil-2-metil-Asetofenon sebesar 26,82%, 8-Hidroksi-*p*-simena sebesar 4,75% dan ZrCl_4 di dapatkan produk Dehidro-*p*-simena sebesar 1,10%.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian dan percobaan yang telah dilakukan, penulis memberi saran bahwa:

1. Penelitian selanjutnya perlu dilakukan isolasi terhadap produk reaksi aromatisasi 1,8-sineol untuk memperoleh *p*-simena yang murni dengan kadar tinggi.
2. Perlu dilakukan reaksi lebih lanjut untuk memperoleh produk *p*-simena yang merupakan bahan awal pembuatan timol atau produk lain yang lebih bermanfaat.
3. Modifikasi zeolit dengan metode pertukaran ion kurang efektif jika diterapkan pada reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol karena ion Fe^{3+} dan Zr^{4+} sedikit berada dalam zeolit alam.
4. Hasil reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat terkatalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam akan lebih efektif dan selektif jika waktu reaksi di perpanjang karena 1,8-sineol masih banyak terkandung didalamnya.
5. Rasio anhidrida dalam reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol terlalu banyak, oleh karena itu perlu dikurangi perbandingan mol reaksi untuk memperoleh hasil yang lebih bagus.

DAFTAR PUSTAKA

- Anshori, J.A., Muchalal, & Sutarno. 2008. *Siklisasi-Asetilasi Sitronelal Dikatalisis $FeCl_3$ dan $ZnCl_2$* . Karyatulis ilmiah. Universitas Padjajaran.
- Anshori, J. A. 2009. *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit dan Bahan Mesoporus*. Bandung: FMIPA Universitas Padjadjaran.
- Balai Ristand Indag Ambon. 2003. *Penyulingan Minyak Kayuputih*. Ambon: dinas pendustrian dan perdagangan maluku.
- Beck, J., J., Vartuli, W., Roth, M., Leonowicz, C., Kresge, K., Schmitt, C., Chu, D., Olson, E., Sheppard, S., McCullen, J., Higgins, J., Schlenker. 1992. *A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates*. J. Am. Chem. Soc., 114, 10834-10843.
- Bhatia, B., Punniyamurthy, T. & Iqbal, J. 1993. *Cobalt-(II)-Catalyzed Reaction of Aldehyde under an Oxygen Atmosphere: Scope and Mechanism*, J. Org. Chem., 58: 5518-5523.
- Buchbauer, G., W. Jager, H. Dietrich, Ch. Plank, and E. Karamat. 1991. *Aromatherapy: Evi-dence for Sedative Effects of Essential Oil of Lavender after Inhalation*. Journal of Biosciences; 46c, 1067-1072.
- Cahyono, E. 1996. Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8 Sineol Dari Minyak Kayuputih Dengan Asam Lewis Dalam Anhidrida Asetat.(Tesis). Universitas Gadjah Mada.p.47-48.**
- Cahyono, E, E. Kusumo & Sudarmin. 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi-Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*. Laporan Penelitian. Semarang: FMIPA UNNES.
- Cahyono E., Muchalal., Triyono. & H.D, Pramono. 2009. *Cyclisation-Acetylation kinetic of (R)-(+)-Citronelal By Zn^{2+} -Natural Zeolite As Solid Solvent Catalyst*. Semarang : Universitas Negeri Semarang.

- Corma, A., Fornes, V., Navarro, M.T., Perez-Pariente, J. 1994. *Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates*. J. Catal., 148, 569.
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolit, Sinthesis, Characterization and Modification*. Malaysia: University Technology of Malaysia (UTM).
- Handoko, D.S.P., Triyono, Narsito, Wahyuningsih, T. D. 2009. *Pengaruh Temperatur Terhadap kinerja Katalis Ni/Zeolit pada Reaksi Hidrogenasi Katalitik 1-Oktadekena*. Reaktor, Vol. 12 No. 4, Hal 218-225.
- Hatta, S. 2003. *Budi Daya dan Penyulingan Kayuputih*. Penerbit kasinius. Yogyakarta.
- Hermawan, A. 2013. *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Zn^{2+} -Zeolit Beta dan Uji Aktivitasnya pada Reaksi Siklisasi-Asetilasi R-(+)-Sitronelal menjadi Isopulegil Asetat*. Semarang: FMIPA UNNES.
- Ifitah, E.D. 2004. *Sintesis Isopulegol dari (+)-Sitronelal Menggunakan Katalis Zn/y-Alumina*. Tesis Program Pascasarjana UGM. Yogyakarta
- Lutony, T.L. & Rahmayati, Y. (1994). *Produksi Dan Perdagangan Minyak Atsiri*. Jakarta: Penerbit Penebar Swadaya. Hal. 79 – 82.
- Saputra, Rodhi. 2006. *Pemanfaatan Zeolit Sintesis sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri*. <http://www.warmada.staff.ugm.ac.id/articles/rodhie-zeolit>. [3 maret 2013].
- Standar Nasional Indonesia. 2006. *Minyak Kayuputih*. BSN. 06-3954-2006.
- Sykes, P., 1989. (Terjemahan: A.J Hartomo, Leo Broto S.K., C.J. Sugihardjo, dan Sukartini). *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik*. Edisi 2. PT Gramedia. Jakarta.
- Toni. 2005. *Potensi dan peluang pengembangan industri minyak kayuputih di Indonesia*. <http://www.telaga.org/artikel.php>? diakses 05-06-2013

- Trasarti, A.F., A.J. Marchi, C.R. Apesteguía. 2007. *Design of catalyst system for the one-pot synthesis of menthols from citral*. Journal of Catalysis, 247, 155-165.
- Triyono. 1994. *Kimia Fisika, Dasar-Dasar Kinetika dan Katalis*. Depdikbud Dirjen Perguruan Tinggi Negeri.
- Triyono. 2002. *Kimia Katalis*. Yogyakarta: FMIPA UGM.
- Parera, E. 2005. *Nilai Ekonomi Total Hutan Kayuputih di Propinsi Maluku Sebagai Salah Satu Sumber Pendapatan Asli Daerah. Kasus Di Desa Piru Kecamatan Seram Barat, Kabupaten Seram Bagian Barat, Provinsi Maluku*. [Tesis]. Bogor: Progam Pasca Sarjana, Institut Pertanian Bogor.
- Yongzhong, Z., N. Yuntong., S. Jaenicke. & G. K. Chuah. 2005. *Cyclisation of Citronellal over zirconium zeolit beta-a highly diastereoselective catalyst to (±)-isopulegol*. Journal of Catalys, 229: 404-413.
- Yuanita, D.2010. *Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara*. Yogjakarta: FMIPA UNY.