



**TRANSFORMASI 1,8-SINEOL DARI MINYAK KAYU
PUTIH MENJADI *p*-SIMENA DENGAN KATALIS
ZEOLIT BETA TERMODIFIKASI**

Skripsi

disusun sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia

oleh

Muntaufiqoh
4311413058



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2017**

PERNYATAAN

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

Semarang, November 2017



Muntaufiqoh

4311413058



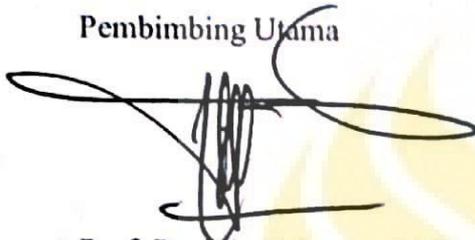
UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PERSETUJUAN PEMBIMBING

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

Semarang, November 2017

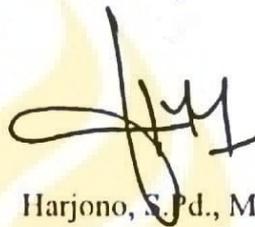
Pembimbing Utama



Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si.

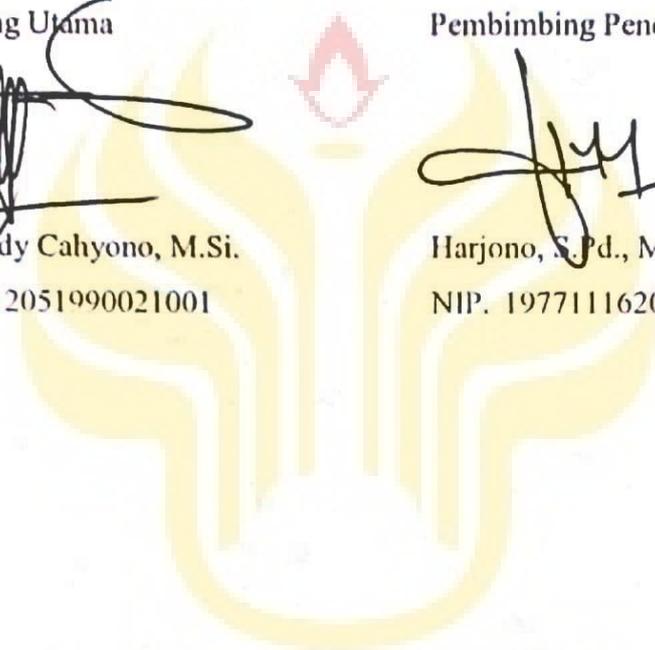
NIP. 196412051990021001

Pembimbing Pendamping



Harjono, S.Pd., M.Si.

NIP. 197711162095011001



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Transformasi 1,8-Sincol dari Minyak Kayu Putih menjadi *p*-Simena
dengan Katalis Zeolit Beta Termodifikasi

disusun oleh

Muntaufiqoh

4311413058

telah dipertahankan dihadapan sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES pada
tanggal 5 Desember 2017



Prof. Dr. Zaenuri, S.E., M.Si., Akt.
NIP. 196412231988031001

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si.
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

Dr. Jumaeri, M.Si.

NIP. 196210051993031002

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Prof/Dr. Edy Cahyono, M.Si.

NIP. 196412051990021001

Anggota Penguji/
Pembimbing II

Harjono, S.Pd., M.Si.

NIP. 197711162005011001

MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesusahan itu ada kemudahan
(QS. Al Insyirah: 6)

Man jadda wa jada
(Pepatah arab)

PERSEMBAHAN

Untuk orang tua tersayang, Kakak-kakak,
Adik , dan Teman-temanku



PRAKATA

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan kasih sayang-Nya dan telah memberikan nikmat sehat kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul “Transformasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih menjadi *p*-Simena dengan Katalis Zeolit Beta Termodifikasi”.

Skripsi ini disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Program Studi Kimia, FMIPA, UNNES. Skripsi ini merupakan hasil dari penelitian yang telah dilaksanakan di Laboratorium Kimia, FMIPA, UNNES pada bulan Maret sampai dengan September 2017.

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

1. Rektor Universitas Negeri Semarang
2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang
3. Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang
4. Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si. selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan bimbingan, arahan, dan saran kepada penulis.
5. Harjono, S.Pd., M.Si. selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan masukan, arahan, dan saran kepada penulis.
6. Dr. Jumaeri, M.Si. selaku dosen penguji yang telah memberikan masukan dan saran kepada penulis.
7. Dosen-dosen Jurusan Kimia FMIPA UNNES atas ilmu yang diberikan selama menempuh studi.

8. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah membantu dalam penelitian dan penyusunan skripsi ini.

Demikian yang dapat penulis sampaikan, semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan memberikan kontribusi positif bagi para pembaca dan perkembangan ilmu pengetahuan.

Semarang, Desember 2017

Penulis



ABSTRAK

Muntaufiqoh. 2017. *Transformasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih menjadi p-Simena dengan Katalis Zeolit Beta Termodifikasi*. Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si., dan Pembimbing Pendamping: Harjono, S.Pd., M.Si.

Kata kunci: Aromatisasi-asetilatif, 1,8-sineol, *p*-simena, zeolit beta termodifikasi

Senyawa *p*-simena diketahui efektif dalam mengendalikan nyeri orofasial dan terbukti memiliki aktivitas antinosiseptif. Selain itu, senyawa *p*-simena juga merupakan senyawa kimia penting yang secara luas digunakan untuk sintesis *p*-kresol, digunakan dalam industri farmasi, produksi fungisida, pestisida serta sebagai agen perisa. Senyawa 1,8-sineol merupakan komponen kimia utama dalam minyak kayu putih yang menjadi bahan baku terbarukan potensial untuk produksi kimia industri C₁₀ dan prekursor kimia seperti *p*-simena. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kadar senyawa 1,8-sineol hasil isolasi dari minyak kayu putih, untuk mengetahui cara preparasi dan karakteristik dari katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta, serta untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis pada transformasi 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena. Isolasi 1,8-sineol dari minyak kayu putih dilakukan dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan untuk mendapatkan senyawa 1,8-sineol dengan kemurnian yang tinggi, preparasi katalis dilakukan dengan metode pertukaran ion dan impregnasi, karakterisasi katalis dengan XRD, XRF dan uji keasaman total dengan metode gravimetri, serta reaksi aromatisasi-asetilatif senyawa 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat terkatalisis zeolit beta termodifikasi. Hasil redistilasi fraksi 1 dan 2 pada isolasi 1,8-sineol dari minyak kayu putih diperoleh kadar 1,8-sineol sebesar 84,81% dan 60,39%. Analisis dengan XRD menunjukkan pergeseran nilai 2θ dari puncak difraksi yang tidak terlalu signifikan dan adanya penurunan intensitas di beberapa puncak difraktogram katalis Ni²⁺-zeolit beta dan katalis Ni-zeolit beta akibat modifikasi katalis H-zeolit beta. Rasio Si/Al dan keasaman total katalis Ni²⁺-zeolit beta > H-zeolit beta > Ni-zeolit beta. Kadar produk *p*-simena yang dihasilkan dalam waktu reaksi 12 jam dari reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol terkatalisis H-zeolit beta; Ni²⁺-zeolit beta; dan Ni-zeolit beta sebesar 4,48720%; 4,55691%; dan 2,55903%. Dengan waktu reaksi 12 jam, katalis Ni²⁺-zeolit beta yang dipreparasi dengan pertukaran ion menunjukkan selektivitas yang lebih baik pada transformasi 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena dengan aktivitas dan selektivitas katalis sebesar 24,87% dan 14,36%.

ABSTRACT

Muntaufiqoh. 2017. *Transformation of 1,8-Cineole from Eucalyptus Oil to p-Cymene with Modified Beta Zeolite Catalyst*. Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University.

Primary Supervisor: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si., and Supervising Companion: Harjono, S.Pd., M.Sc.

Keywords: Acetylation-aromatization, 1,8-cineole, *p*-cymene, modified beta zeolite

Compounds of *p*-cymene are known to be effective in controlling orofacial pain and are shown to have antinociceptive activity. In addition, *p*-cymene compounds are also important chemical compounds widely used for the synthesis of *p*-cresol, also used in the pharmaceutical industry, production of fungicide, pesticides and as flavoring agents. The 1,8-cineole compound is a major chemical component in eucalyptus oil which becomes a potential renewable feedstock for industrial chemical production of C₁₀ and chemical precursors such as *p*-cymene. The aim of this research is to know the amount of the isolated 1,8-cineole compound from eucalyptus oil, to find out the preparation and characteristic of H-beta zeolite, Ni²⁺-beta zeolite and Ni-beta zeolite catalyst and to know the activity and selectivity of catalyst on the transformation of 1,8-cineole from eucalyptus oil into *p*-cymene. Isolation of 1,8-cineole from eucalyptus oil was performed by fractional distillation of pressure reduction to obtain 1,8-cineole compounds with high purity, catalysts prepared with ion exchange and impregnation method, catalysts were characterized by XRD, XRF, and total acidity test by gravimetric method, and acetylation-aromatization reaction of 1,8-cineole compound with acetic acid anhydride catalyzed modified beta zeolite. The redistillation of fractions 1 and 2 in the isolation of 1,8-cineole from eucalyptus oil obtained 1,8-cineole content of 84,81% and 60,39%. The XRD analysis shows a non-significant value of 2θ shift from the diffraction peak and a decrease in intensity at several peak diffractograms of Ni²⁺-beta zeolite catalyst and Ni-beta zeolite catalyst due to modification of the H-beta zeolite catalyst. Si/Al ratio and total acidity of Ni²⁺-beta zeolite > H-beta zeolite > Ni-beta zeolite. The product content of *p*-simena produced in a reaction time of 12 hours from the acetylation-aromatization reaction of 1,8-cineole catalyzed H-beta zeolite; Ni²⁺-beta zeolite; and Ni-beta zeolite was 4,48720%; 4,55691%; and 2,55903%. With a reaction time of 12 hours, Ni²⁺-beta zeolite catalyst prepared by ion exchange showed better selectivity on the transformation of 1,8-cineole eucalyptus oil into *p*-simena with activity and selectivity of 24,87% and 14,36%.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN.....	ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING	iii
PENGESAHAN.....	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN.....	v
PRAKATA	vi
ABSTRAK	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
 BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
 BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Minyak Kayu Putih	6
2.2 Isolasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih.....	7
2.3 Reaksi Aromatisasi-Asetilatif 1,8-Sineol.....	10
2.4 Preparasi Katalis.....	14

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian.....	19
3.2 Variabel Penelitian.....	19
3.3 Alat dan Bahan.....	20
3.4 Cara Kerja.....	20

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih.....	23
4.2 Preparasi dan Karakterisasi Katalis Zeolit Beta Termodifikasi Nikel.....	27
4.3 Reaksi Aromatisasi-Asetilatif 1,8-Sineol.....	33

BAB 5 PENUTUP

5.1 Simpulan.....	53
5.2 Saran.....	54

DAFTAR PUSTAKA.....	55
----------------------------	-----------

LAMPIRAN.....	59
----------------------	-----------

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Kandungan kimia minyak kayu putih (<i>Melaleuca leucadendra</i> (L). L.)	7
Tabel 2.2 Syarat mutu minyak kayu putih	7
Tabel 2.3 Sifat Kimia dan Fisika 1,8-sineol.....	8
Tabel 4.1 Hasil isolasi 1,8-sineol dari minyak kayu putih.....	24
Tabel 4.2 Hasil analisis gugus fungsi spektra IR	26
Tabel 4.3 Interpretasi puncak-puncak terkuat dari difraktogram NH ⁴⁺ -zeolit beta, H-zeolit beta, Ni ²⁺ -zeolit beta, dan Ni-zeolit beta ..	29
Tabel 4.4 Analisis kuantitatif katalis zeolit beta termodifikasi menggunakan XRF	31
Tabel 4.5 Perbandingan keasaman total katalis	32
Tabel 4.6 Hasil reaksi aromatisasi 1,8 sineol dengan anhidrida asam asetat	34
Tabel 4.7 Senyawa hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan katalis H-zeolit beta	36
Tabel 4.8 Senyawa hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Ni ²⁺ -zeolit beta	38
Tabel 4.9 Senyawa hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Ni-zeolit beta	40
Tabel 4.10 Perbandingan aktivitas dan selektifitas katalis zeolit beta termodifikasi pada reaksi aromatisasi-asetilasi 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat	42
Tabel 4.11 Kemungkinan fragmen yang hilang dari senyawa 1,8-sineol.....	49
Tabel 4.12 Kemungkinan fragmen yang hilang dari senyawa <i>p</i> -simena ...	50
Tabel 4.13 Kemungkinan fragmen yang hilang dari senyawa α -pinena....	52

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur 1, 8-Sineol	8
Gambar 2.2 Skema reaksi aromatisasi 1,8-sineol menjadi <i>p</i> -simena.....	11
Gambar 2.3 Struktur <i>p</i> -simena	13
Gambar 2.4 Struktur polimorf A dan B dari Zeolit Beta	17
Gambar 4.1 Gambar 4.1 Kromatogram GC senyawa 1,8-sineol (a) fraksi 1 dan (b) fraksi 2 hasil distilasi	24
Gambar 4.2 Kromatogram GC (a) hasil redistilasi fraksi 1 dan (b) hasil redistilasi fraksi 2.....	25
Gambar 4.3 Spektrum 1,8-sineol hasil redistilasi minyak kayu putih	26
Gambar 4.4 Difraktogram hasil XRD katalis H-zeolit beta, Ni ²⁺ -zeolit beta, dan Ni-zeolit beta	28
Gambar 4.5 Kromatogram GC senyawa <i>p</i> -simena murni.....	34
Gambar 4.6 Kromatogram hasil reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis H-zeolit beta (a) 4 jam, (b) 8 jam, dan (c) 12 jam.....	35
Gambar 4.7 Pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi produk aromatisasi 1,8-sineol dengan katalis H-zeolit beta	37
Gambar 4.8 Kromatogram hasil reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Ni ²⁺ -zeolit beta (a) 4 jam, (b) 8 jam, dan (c) 12 jam.....	36
Gambar 4.9 Pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi produk aromatisasi 1,8-sineol dengan katalis Ni ²⁺ -zeolit beta	38
Gambar 4.10 Kromatogram hasil reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan katalis Ni-zeolit beta (a) 4 jam, (b) 8 jam, dan (c) 12 jam.....	39
Gambar 4.11 Pengaruh waktu reaksi terhadap konsentrasi produk aromatisasi 1,8-sineol dengan katalis Ni-zeolit beta.....	40
Gambar 4.12 Aktivitas dan selektivitas katalis H-zeolit beta pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat.....	42

Gambar 4.13 Aktivitas dan selektivitas katalis Ni ²⁺ -zeolit beta pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat.....	43
Gambar 4.14 Aktivitas dan selektivitas katalis Ni-zeolit beta pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat.....	44
Gambar 4.15 Perbandingan aktivitas katalis H-zeolit beta, Ni ²⁺ -zeolit beta, dan Ni-zeolit beta pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat	45
Gambar 4.16 Perbandingan selektivitas katalis H-zeolit beta, Ni ²⁺ -zeolit beta, dan Ni-zeolit beta pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol dengan anhidrida asam asetat	46
Gambar 4.17 Kromatogram hasil analisis GC Agilent Technologies kolom polar HP-INNOWax reaksi terkatalisis Ni ²⁺ -zeolit beta waktu reaksi 24 jam	47
Gambar 4.18 Kromatogram hasil analisis GC-MS QP2010S Shimadzu kolom non polar Rtxi 5MS reaksi terkatalisis Ni ²⁺ -zeolit beta waktu reaksi 24 jam	48
Gambar 4.19 (a) Spektrum massa puncak nomor 16 (b) Spektrum massa senyawa 1,8-sineol.....	48
Gambar 4.20 Skema fragmentasi senyawa 1,8-sineol	49
Gambar 4.21 (a) Spektrum massa puncak nomor 15 (b) Spektrum massa senyawa massa <i>p</i> -simena	50
Gambar 4.22 Skema fragmentasi senyawa <i>p</i> -simena.....	51
Gambar 4.23 (a) Spektra massa puncak nomor 4 (b) Spektra massa senyawa α -pinena.....	51
Gambar 4.24 Skema fragmentasi senyawa α -pinena	52

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Skema Kerja Penelitian	59
Lampiran 2. Dokumentasi Penelitian.....	63
Lampiran 3. Analisis Senyawa 1,8-Sineol Hasil Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan dengan FT-IR	65
Lampiran 4. Hasil XRD NH^{4+} -Zeolit Beta	67
Lampiran 5. Hasil XRD Katalis H-Zeolit Beta.....	69
Lampiran 6. Hasil XRD Katalis Ni^{2+} -Zeolit Beta.....	71
Lampiran 7. Hasil XRD Katalis Ni-Zeolit Beta.....	73
Lampiran 8. Hasil XRF Katalis H-Zeolit Beta.....	75
Lampiran 9. Hasil XRF Katalis Ni^{2+} -Zeolit Beta.....	77
Lampiran 10. Hasil XRF Katalis Ni-Zeolit Beta	79
Lampiran 11. Perhitungan Keasaman Total Katalis	81
Lampiran 12. Hasil Uji <i>Gas Chromatography</i> (GC) Reaksi Terkatalisis H-Zeolit Beta	82
Lampiran 13. Hasil Uji <i>Gas Chromatography</i> (GC) Reaksi Terkatalisis Ni^{2+} -Zeolit Beta	88
Lampiran 14. Hasil Uji <i>Gas Chromatography</i> (GC) Reaksi Terkatalisis Ni-Zeolit Beta	94
Lampiran 15. Analisis GC-MS Hasil Reaksi Terkatalisis Ni^{2+} -Zeolit Beta Waktu Reaksi 24 Jam	100
Lampiran 16. Perhitungan Aktivitas dan Selektivitas Katalis	105
Lampiran 17. Perhitungan pada Preparasi Katalis	107

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Menurut IASP (*International Assosiation for the Study of Pain*) sebagaimana yang dikutip oleh Aydede (2016) nyeri merupakan pengalaman sensori dan emosi yang tidak menyenangkan dimana berhubungan dengan kerusakan jaringan atau potensial terjadi kerusakan jaringan. Sedangkan nyeri orofasial mengacu pada rasa sakit yang berkaitan dengan jaringan lunak dan keras pada kepala, wajah, serta leher.

Berbagai macam obat-obatan telah digunakan untuk mengobati nyeri orofasial seperti analgesik opioid dan non-opioid, *non-steroidal anti-inflammatory drugs* (NSAID), kortikosteroid, ansiolitik, antidepresan, dan antikonvulsan (Dionne, 2001). Efek samping dan biaya yang tinggi dari obat-obat tersebut mendorong para peneliti untuk mencari obat alternatif dari tanaman yang memiliki kandungan analgesik dan anti-inflamatori (Santana *et al.*, 2011).

Dalam penelitian Santana *et al.* (2011) *p*-simena menunjukkan keefektifannya dalam mengendalikan nyeri orofasial dan terbukti memiliki aktivitas antinosiseptif yang tidak mengganggu pergerakan motorik binatang. Penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa spesies dari *Protium heptaphyllum* (Aubl.) Marchand, *P.kleinii* Cuatrec., Burseraceae, *Hyptis pectinata* (L.) Poit., Lamiaceae dan *Zataria multiflora* Boiss., yang kaya akan *p*-simena

menunjukkan aktivitas antinosisseptif pada binatang pengerat. Selain itu, *p*-simena merupakan senyawa kimia penting yang secara luas digunakan untuk sintesis *p*-kresol (Xie *et al.*, 2012). Senyawa *p*-simena juga digunakan dalam industri farmasi dan untuk produksi fungisida, pestisida, serta agen perisa (Selvaraj *et al.*, 2002).

Senyawa *p*-simena diklasifikasikan sebagai hidrokarbon berkaitan dengan suatu monoterpen dan merupakan prekursor dari karvakrol serta salah satu komponen utama dari minyak atsiri jenis *Protium* (Siani *et al.*, 1999). Senyawa ini terdapat di minyak-minyak atsiri lebih dari 100 macam tanaman dan terbentuk secara alami lebih dari 200 bahan makanan seperti oregano dan hampir di setiap rempah-rempah (Philis, 2005).

Leita *et al.* (2011) telah melakukan penelitian untuk memperoleh *p*-simena dengan bahan baku 1,8-sineol dari minyak kayu putih. Senyawa 1,8-sineol merupakan komponen kimia utama dalam minyak kayu putih (~90%) dan diperoleh melalui distilasi uap dari daun kayu putih. Pasar dunia untuk farmasi dan kegunaan domestik dari minyak kayu putih sekitar 7000 ton tiap tahun. Akhir-akhir ini, harganya relatif stabil antara US \$4,500 dan US \$5,000 per ton (Leita *et al.*, 2010). Gambaran produksi dan biaya yang lebih murah membuat sineol menjadi bahan baku yang sangat menarik untuk produksi kimia industri dari sumber terbarukan. Dengan demikian, tidak mengejutkan bahwa sineol menjadi bahan baku terbarukan yang potensial untuk produksi kimia industri C₁₀ dan prekursor kimia seperti *menthenol*, *menthene*, *menthadiene*, dan *p*-*cymene* (Hugel *et al.*, 1977).

Leita *et al.* (2011) dalam penelitiannya untuk memperoleh *p*-simena digunakan bahan baku 1,8-sineol dengan katalis Pd- γ -Al₂O₃. Dari penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, penggunaan logam Pd yang diimbangkan pada γ -Al₂O₃ menunjukkan hasil yang memuaskan dibandingkan dengan penggunaan logam lain seperti Mo, Cr, Fe, dan Co (Leita *et al.*, 2010). Paladium yang diimbangkan pada γ -Al₂O₃ memiliki selektivitas yang tinggi ke arah *p*-simena yang diamati.

Reaksi aromatisasi asetilatif 1,8-sineol menjadi *p*-simena menggunakan katalis logam Fe dan Zr yang diimbangkan pada zeolit telah diteliti Supriyadi (2014) dan Alexander (2015). Pada penelitian ini akan dilakukan transformasi dari 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena dengan katalis zeolit beta termodifikasi logam nikel.

Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Lestari, 2010). Modifikasi zeolit merupakan salah satu upaya yang dilakukan untuk memaksimalkan kerja dari zeolit yang dimanfaatkan sebagai katalis (Rianto *et al.*, 2012). Zeolit beta yang akan digunakan untuk reaksi dimodifikasi dengan logam nikel. Dengan adanya logam nikel yang digunakan untuk memodifikasi zeolit beta diharapkan dapat menambah selektivitas dari katalis.

Zeolit beta digunakan sebagai pengemban karena memiliki stabilitas pemanasan yang tinggi, porositas yang baik dan luas permukaan yang besar (Saputri *et al.*, 2012). Menurut penelitian Arvela *et al.* (2004) konversi sitronelal menjadi isopulegol dengan menggunakan zeolit beta lebih selektif dibandingkan dengan menggunakan zeolit lain berdasarkan urutan H-Beta-11 > H-MCM-41 >

H-ZSM-5 > SiO₂. Zeolit beta memiliki konsentrasi sisi asam dan area permukaan spesifik yang tinggi sehingga zeolit beta diharapkan memiliki selektivitas dan aktivitas yang tinggi pula pada reaksi transformasi 1,8-sineol menjadi *p*-simena.

Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah Ni-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan H-zeolit beta. Katalis tersebut merupakan katalis heterogen. Keuntungan dari katalis heterogen adalah katalis mudah untuk dipisahkan dari produknya, katalis dapat diaktifkan kembali dan dapat diadaptasikan dengan berbagai macam reaktor (Saragih, 2009).

Katalis Ni-zeolit beta pada penelitian ini dipreparasi menggunakan metode impregnasi, sedangkan katalis Ni²⁺-zeolit beta dipreparasi menggunakan metode pertukaran ion. Metode impregnasi dan penukar ion merupakan metode yang sering digunakan untuk mendistribusikan logam ke dalam zeolit (Suseno *et al.*, 2003). Dalam penelitian ini, diselidiki aktivitas dan selektivitas katalis yang dipreparasi dengan impregnasi dan pertukaran ion pada reaksi aromatisasi-asetilatif 1,8-sineol menjadi *p*-simena.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan pada uraian latar belakang, dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Berapa kadar senyawa 1,8-sineol hasil isolasi dari minyak kayu putih dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan?
2. Bagaimana preparasi dan karakterisasi katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta untuk transformasi 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena?

3. Bagaimana aktivitas dan selektivitas katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta pada transformasi 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian yang ingin dicapai adalah:

1. Mengetahui kadar senyawa 1,8-sineol hasil isolasi dari minyak kayu putih dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan.
2. Mengetahui cara preparasi katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta serta untuk mengetahui karakteristik dari katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta.
3. Mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis H-zeolit beta, Ni²⁺-zeolit beta, dan Ni-zeolit beta pada transformasi 1,8-sineol minyak kayu putih menjadi *p*-simena.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat pada ilmu pengetahuan khususnya dalam sintesis senyawa organik dan memberikan informasi transformasi 1,8-sineol dari minyak kayu putih menjadi *p*-simena dengan menggunakan katalis zeolit beta termodifikasi.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kayu Putih

Potensi tanaman kayu putih sebagai salah satu jenis minyak atsiri di Indonesia cukup besar mencakup antara lain daerah Maluku, Nusa Tenggara Timur, Sulawesi Tenggara, Bali dan Papua yang berupa hutan alam kayu putih. Sementara itu yang berada di Jawa Timur, Jawa Tengah, dan Jawa Barat berupa hutan tanaman kayu putih (Widiyanto & Siarudin, 2014).

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

Minyak kayu putih disuling dari daun dan ranting (*terminal branchlet*). Beberapa spesies *melaleuca* merupakan sejenis pohon yang tumbuh melimpah di kepulauan hindia timur (Indonesia), semenanjung Malaya, dan di beberapa tempat lainnya. Pasaran utama bagi minyak atsiri *cajeput oil* antara lain Amerika Serikat, Jepang, Singapura, Perancis, dan Belanda (Lutony & Rahmayanti, 1994).

Subspecies *cajuputi* adalah penghasil minyak kayu putih dengan kadar 1,8 *cineole* dan rendemen yang tinggi, sedang subspecies lainnya yaitu *cumingiana* dan *platyphylla*, menghasilkan minyak dengan kadar *cineole* rendah. Di daerah Kalimantan Selatan dan Sumatera Selatan subspecies *cumingiana* dikenal sebagai gelam dan kayunya banyak digunakan untuk keperluan bangunan (Kartikawati *et al.*, 2014).

Kandungan kimia dari minyak kayu putih yang dihasilkan dari tumbuhan *Melaleuca leucadendra* (L). L. dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kandungan kimia minyak kayu putih (*Melaleuca leucadendra* (L). L.)

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

Sumber: Alexander, 2015

Syarat mutu minyak kayu putih menurut Badan Standar Nasional (BSN) tahun 2006 dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Syarat mutu minyak kayu putih

Jenis Uji	Persyaratan
Keadaan:	
a. Warna	Jernih sampai kuning kehijauan
b. Bau	Khas kayu putih
Bobot Jenis 20°C/ 20°C	0,900-0,930
Indeks bias	1,450-1,470
Kelarutan dalam etanol 70%	1:1 sampai 1:10 jernih
Putaran optik	(-) 4° s/d 0°
Kandungan sineol	50-65%

Sumber: Badan Standar Nasional, 2006

2.2 Isolasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih

Senyawa 1,8-sineol atau yang sering disebut sineol adalah komponen aktif dari minyak kayu putih. Sineol terdapat dalam minyak kayu putih karena adanya campuran yang kompleks dari berbagai senyawa terpenoid lain dalam minyak yang terdapat dalam daun kayu putih.

Gambar 2.1 menjelaskan struktur sineol yang merupakan eter siklik dengan rumus empiris $C_{10}H_{18}O$ dan nama sistematis 1,3,3-trimetil-2-oxabicyclo [2.2.2] oktan. Atom karbon yang terkait dengan oksigen membuat sineol memiliki stabilitas dan reaktivitas kimia yang relatif rendah. Hal ini meliputi ketahanan terhadap oksidasi, polimerisasi dan dekomposisi termal, berbeda dengan kebanyakan senyawa terpenoid yang lainnya.



Gambar 2.1 Struktur 1, 8-Sineol (Knight, 2009)

Eter atom oksigen sineol agak polar, sehingga dapat larut dengan baik pada pelarut organik. Sifat-sifat kimia dan fisika dari 1,8-sineol dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Sifat Kimia dan Fisika 1,8-sineol

Sifat-Sifat	Keterangan
Rumus Kimia	$C_{10}H_{18}O$
Kelarutan dalam air	3,5 g/L (21°C)
Titik Leleh	1,5°C
Massa Molar	154,25 g/mol
Densitas	0,925 g/cm ³ (20°C)
Titik Didih	174-177°C
Titik Nyala	49°C

Sumber: Irvan *et al.*, 2015

Sineol merupakan suatu zat cair tidak berwarna, yang memiliki titik didih 174–177°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 temperatur 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.

Karboksilasi dan hidroksilasi sineol telah dijelaskan oleh berbagai proses, termasuk rute enzimatik, biologis, dan metabolik. Dalam konsentrasi yang rendah, sineol memiliki bau yang dianggap menyenangkan bagi kebanyakan orang dan digunakan dalam aplikasi aromaterapi serta untuk deodorisasi limbah lumpur. Selain penggunaannya dalam bidang farmasi, sineol juga berpotensi untuk mengendalikan serangga dan gulma dengan cara yang ramah lingkungan. (Barton, 2000).

Isolasi minyak atsiri dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu: 1) penyulingan (*distillation*), 2) pengepresan (*pressing*), 3) ekstraksi dengan pelarut menguap (*solvent extraction*), 4) ekstraksi dengan lemak padat (Guenther, 1987).

Metode penyulingan menurut Guenther (1987) antara lain:

a. Penyulingan dengan air (*water distillation*)

Pada metode ini, bahan tanaman yang akan disuling mengalami kontak langsung dengan air mendidih. Minyak atsiri akan dibawa oleh uap air yang kemudian didinginkan dengan mengalirkannya melalui pendingin. Hasil sulingan adalah minyak atsiri yang belum murni. Perlakuan ini sesuai untuk minyak atsiri yang tidak rusak oleh pemanasan.

b. Penyulingan dengan uap (*steam distillation*)

Model ini disebut juga penyulingan uap atau penyulingan tak langsung. Pada metode ini bahan tumbuhan dialiri uap panas dengan tekanan tinggi. Uap air

selanjutnya dialirkan melalui pendingin dan hasil sulingan adalah minyak atsiri yang belum murni. Cara ini baik digunakan untuk bahan tumbuhan yang mempunyai titik didih yang tinggi.

c. Penyulingan dengan air dan uap (*water and steam destilation*)

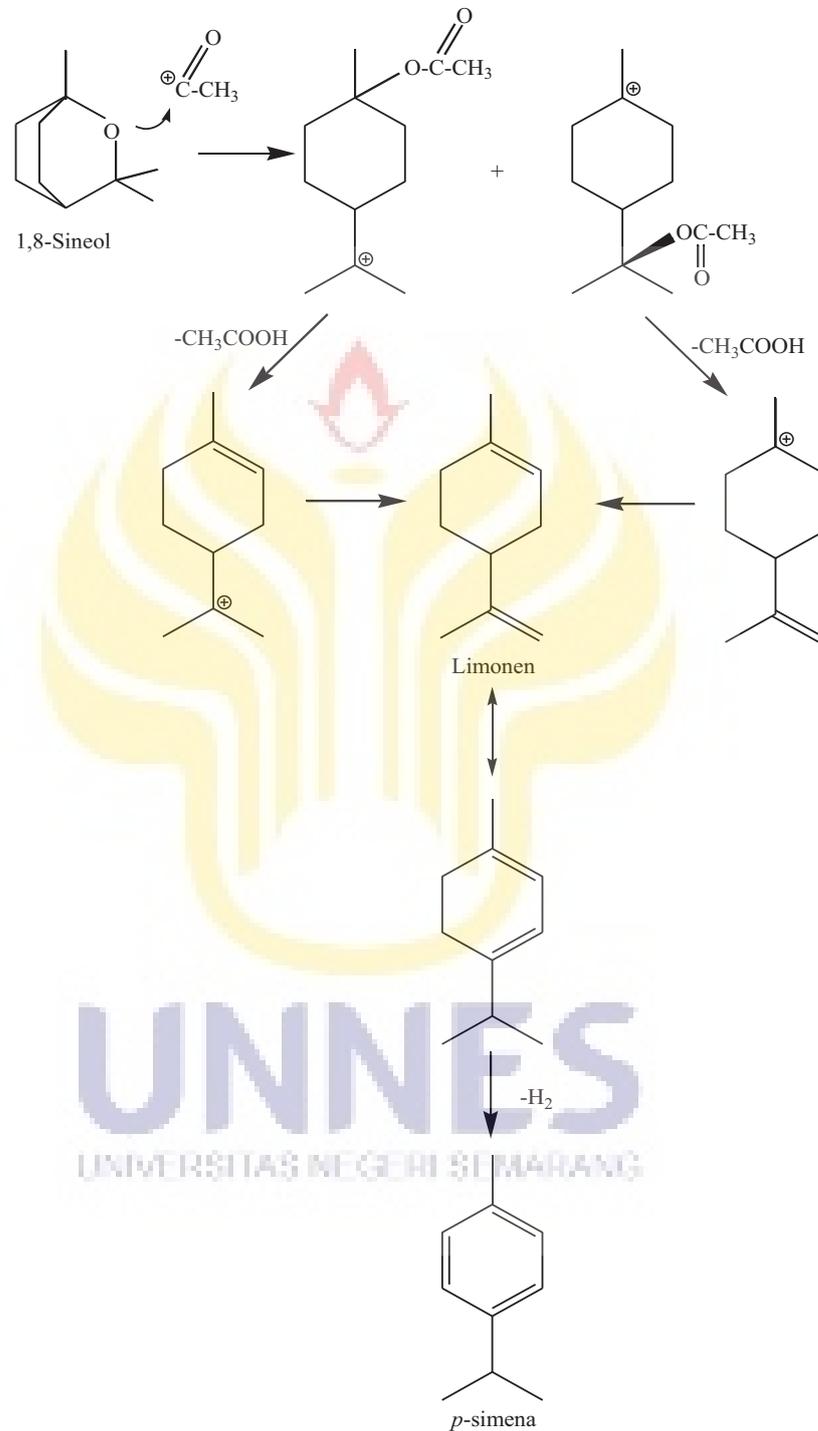
Bahan tumbuhan yang akan disuling dengan metode penyulingan air dan uap ditempatkan dalam suatu tempat yang bagian bawah dan tengah berlobang-lobang yang ditopang di atas dasar alat penyulingan. Ketel diisi dengan air sampai permukaan air berada tidak jauh di bawah saringan, uap air akan naik bersama minyak atsiri kemudian dialirkan melalui pendingin. Hasil sulingannya adalah minyak atsiri yang belum murni.

Isolasi 1,8-sineol dengan cara pembentukan senyawa gabungan (*addition compound*) dengan resorsinol, o-kresol dan asam fosfat kurang efektif. Untuk memperoleh senyawa 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).

2.3 Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol

Senyawa 1,8-sineol memiliki struktur yang teregang, oleh karena itu tingkat kebasaaan lewis senyawa eter ini cukup besar sehingga lebih reaktif dari senyawa eter pada umumnya. Senyawa 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.



Gambar 2.2 Skema reaksi aromatisasi 1,8-sineol menjadi *p*-simena (Cahyono, 1996)

Menurut Sykes (1989), dalam reaksi bersaing antara substitusi dan eliminasi ada tiga hal utama yang perlu diperhatikan :

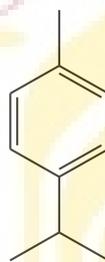
- a. Faktor-faktor yang mempengaruhi perbandingan hasil E1/S_N1,
- b. Faktor-faktor yang mempengaruhi perbandingan hasil E2/S_N2, dan
- c. Faktor-faktor yang mempengaruhi perubahan jejak yakni E1/S_N1 menjadi E2/S_N2 atau sebaliknya.

Reaktivitas pereaksi asam lewis dalam anhidrida asetat pada reaksi isomerisasi dan aromatisasi telah dibuktikan dari siklisasi-aromatisasi asetilatif sitral menjadi *p*-simena (Bhatia, 1990). Skema reaksi aromatisasi 1,8-sineol menjadi *p*-simena dapat dilihat pada Gambar 2.2.

Menurut Leita *et al.* (2010) katalis paladium yang diimbangkan pada γ -Al₂O₃ memiliki selektivitas yang sangat tinggi terhadap *p*-simena yang diamati. Katalis ini mampu melakukan dehidrasi sineol yang diikuti oleh dehidrogenasi yang cepat menjadi *p*-simena. Tidak adanya produk dehidrasi yang diamati ketika menggunakan katalis Pd yang diimbangkan pada γ -Al₂O₃ mengakibatkan paladium memerankan peran yang penting pada tahap dehidrogenasi.

Ikatan paling lemah dalam molekul sineol adalah ikatan oksigen ke karbon dengan hanya satu gugus metil yang terikat. Reaksi awal melibatkan kerusakan dari ikatan C-O yang paling lemah pada sineol diikuti oleh tahap dehidrasi yang cepat kemudian diikuti oleh tahap dehidrogenasi untuk menghasilkan campuran dari isomer tak jenuh secara ganda. Pada tahap akhir, terjadi dehidrogenasi dan penyusunan kembali ikatan ganda untuk menghasilkan *p*-simena (Leita *et al.*, 2011).

Senyawa *p*-simena adalah senyawa organik aromatik yang terjadi secara alami. Diklasifikasikan sebagai suatu alkilbenzena yang berkaitan dengan monoterpen. Strukturnya terdiri dari cincin benzen tersubstitusi *para* dengan gugus metil dan gugus isopropil. Ada dua isomer geometri yang kurang biasa. Yaitu *o*-simena, yang mana gugus alkil tersubstitusi secara orto, dan *m*-simena yang tersubstitusi secara meta. Senyawa *p*-simena adalah satu-satunya isomer alami dari ketiga isomer yang terbentuk dari kelompok simena. Struktur kimia *p*-simena dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur *p*-simena (Leita *et al.*, 2010)

Senyawa *p*-simena (4-isopropiltoluena atau 1-isopropil-4-metilbenzena), merupakan suatu senyawa kimia yang secara luas digunakan untuk sintesis senyawa *p*-kresol. Senyawa *p*-simena merupakan suatu hidrokarbon aromatik alami yang ada pada minyak-minyak tanaman gimnospermae dan angiospermae. Senyawa *p*-simena juga merupakan suatu intermediet penting yang digunakan dalam industri farmasi dan untuk produksi fungisida, pestisida, sebagai agen perisa (Xie *et al.*, 2012).

Kepentingan secara komersial dari senyawa *p*-simena karena kegunaannya sebagai suatu intermediet dalam industri pada sintesis fragran, flavor, herbisida, dan pada bidang farmasi (Luengo *et al.*, 2008). Akhir-akhir ini, disarankan bahwa

p-simena mungkin digunakan untuk kepentingan biomolekul untuk pengelolaan kondisi penyakit orofasial (Santana *et al.*, 2011).

2.4 Preparasi Katalis

Katalis merupakan suatu zat yang dapat meningkatkan laju reaksi tanpa zat tersebut dikonsumsi dalam proses reaksi. Konsep dasar ini berasal dari pendekatan secara kimiawi terhadap katalis, yaitu bahwa reaksi terkatalisis adalah proses siklis dimana katalis membentuk kompleks dengan reaktan, kemudian katalis terdesorpsi dari produk akhirnya kembali ke bentuk semula.

Katalis adalah substansi yang dapat meningkatkan laju reaksi pada suatu reaksi kimia yang mendekati kesetimbangan dimana katalis tersebut tidak terlibat secara permanen. Kata kunci pada definisi ini adalah permanen, karena terdapat cukup bukti bahwa katalis dan reaktan saling berinteraksi sebelum terjadinya suatu zat antara (*intermediate*) yang reaktif. Dari zat antara tersebut akan terbentuk suatu produk. Interaksi katalis dengan reaktan dapat terjadi secara homogen (mempunyai fasa yang sama) maupun heterogen (mempunyai fasa yang berbeda) (Utomo & Laksono, 2007).

Zeolit memiliki kemampuan sebagai katalis untuk berbagai reaksi kimia. Kemampuan katalitik ini bersifat *shape-selective catalyst* yaitu dengan selektivitas bentuk transisi atau dengan kompetisi eksklusi reaktan berdasarkan diameter molekuler. Zeolit juga dapat menjadi katalis asam dan dapat digunakan sebagai pendukung untuk logam aktif atau reagen. Salah satu kelas reaksi penting adalah reaksi yang dikatalisasi oleh *hydrogen exchanged zeolit*, dimana ikatan kerangka struktur proton memberikan peningkatan keasaman yang tinggi. Kemampuan ini telah dieksploitasi dalam berbagai reaksi organik, yang meliputi pemecahan

minyak mentah, isomerisasi dan sintesis bahan bakar minyak (*fuel*) (Goenadi, 2004).

Zeolit mempunyai sifat-sifat umum antara lain berbentuk kristal yang agak lunak, air kristalnya mudah dilepaskan dengan pemanasan dan mudah menyerap air kembali dari udara (dehidrasi), mudah melakukan pertukaran ion-ion alkali dengan ion-ion lainnya (pertukaran ion), adsorpsi dan katalis. Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori-pori tertentu. Oleh karena itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai: penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Sifat-sifat zeolit meliputi :

1) Dehidrasi

Sifat dehidrasi akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan akan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan.

2) Adsorpsi

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300-400°C maka air tersebut akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Selektivitas adsorpsi zeolit terhadap ukuran molekul tertentu dapat disesuaikan dengan jalan pertukaran kation, dekationisasi, dealuminasi secara hidrotermal dan perubahan perbandingan kadar Si dan Al.

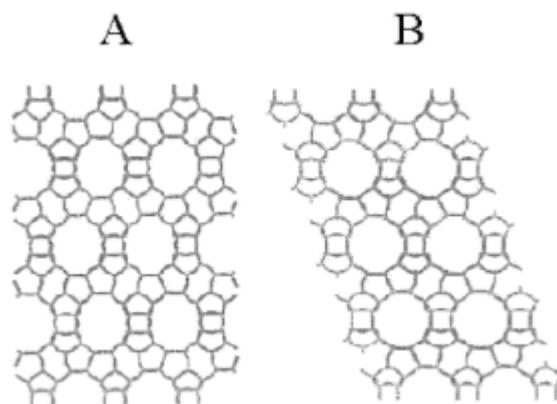
3) Penukar ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka elektrolit berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion ini dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi bergantung kepada ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit antara lain bergantung kepada kation, suhu dan jenis anion. Penukaran kation dapat menyebabkan perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi dan aktivitas katalitis.

4) Katalis

Sifat khusus dari zeolit yang secara praktis akan menentukan sifat khusus mineral ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran didalam strukturnya. Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalitis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas di antara kristal. Dengan demikian dimensi serta lokasi saluran sangat penting. Reaksi kimia juga terjadi di permukaan saluran tersebut.

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) (Anshori, 2009).



Gambar 2.4 Struktur polimorf A dan B dari Zeolit Beta (Steen *et al.*, 2004)

Struktur dari zeolit beta baru ditentukan akhir-akhir ini karena strukturnya yang sangat kompleks dan zeolit ini tidak terlalu menarik sampai menjadi penting untuk beberapa operasi *dewaxing*. Zeolit beta terdiri dari 2 struktur yang tumbuh berbeda disebut dengan polimorf A dan B. Polimorf tersebut tumbuh sebagai lapisan 2 dimensi dan lapisan tersebut berubah secara acak antara keduanya. Kedua polimorf tersebut mempunyai jaringan 3 dimensi dari poros 12 cincin. Pertumbuhan dari polimorf tidak berpengaruh besar terhadap pori-pori struktur 2 dimensinya, tapi pada arah tertentu, porosnya menjadi berliku-liku, tapi bukan terintangi. Struktur pori zeolit beta dapat dilihat pada Gambar 2.4.

Menurut Lestari (2010), proses aktivasi dan modifikasi merupakan cara untuk meningkatkan kualitas dari zeolit yaitu dengan meningkatkan keasaman pada inti aktif zeolit. Aktivitas zeolit dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi, tujuannya untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, memperbesar pori, dan memperluas permukaan. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman. Tujuannya untuk

menghilangkan pengotor anorganik. Pengasaman ini akan menyebabkan terjadinya pertukaran kation dengan H^+ .

Modifikasi zeolit lebih lanjut dilakukan untuk mendapatkan bentuk kation dan komposisi kerangka yang berbeda. Modifikasi ini biasanya dilakukan melalui pertukaran ion, dealuminasi, dan substitusi isomorfis (Lestari, 2010). Pada penelitian ini dilakukan modifikasi zeolit dengan menggunakan metode pertukaran ion dan impregnasi. Impregnasi merupakan metode preparasi zeolit dengan menempelkan komponen aktif logam dari garam prekursor ke dalam material penyangga (Rianto *et al.*, 2012).

Logam yang akan digunakan untuk memodifikasi zeolit beta yaitu Nikel. Nikel dalam sistem periodik unsur memiliki nomor atom 28 dan mempunyai elektron terluar pada orbital d dengan konfigurasi elektron $[Ar]3d^84s^2$. Logam nikel mempunyai orbital 3d yang belum penuh maka sesuai aturan Hund terdapat elektron-elektron yang tidak berpasangan pada orbital d. Keadaan ini menentukan sifat-sifat nikel yaitu sifat magnetik, struktur padatnya dan kemampuan logam nikel dalam membentuk senyawa kompleks. Fenomena ini menjadikan logam nikel mudah membentuk ikatan kovalen koordinat sehingga pembentukan senyawa antara pada permukaan katalis menjadi lebih mudah.

Penempatan komponen aktif logam ke dalam sistem pori pengemban adalah dengan menggunakan garam-garam logamnya, seperti garam klorida, sulfat, nitrat, atau oksalat. Logam nikel yang biasa digunakan adalah garam nitrat yaitu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Augustine, 1996). Berdasarkan sifat-sifat logam nikel, maka sebagai komponen aktif sistem katalis nikel-pengemban, nikel sangat efektif dalam menjamin keberhasilan reaksi katalitik (Siswodiharjo, 2006).

BAB 5

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan permasalahan yang telah dirumuskan serta hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa:

1. Kadar senyawa 1,8-sineol hasil isolasi dari minyak kayu putih dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan fraksi 1 sebesar 77,26 % dan fraksi 2 sebesar 38,93 %. Setelah dilakukan redistilasi fraksi 1 dan fraksi 2 kadar senyawa 1,8-sineol naik menjadi 84,81 % dan 60,39 %.
2. Modifikasi H-zeolit beta menjadi Ni²⁺-zeolit beta dilakukan dengan pertukaran ion, sedangkan modifikasi H-zeolit beta menjadi Ni-zeolit beta dilakukan dengan impregnasi. Karakterisasi katalis dilakukan dengan XRD, XRF dan uji keasaman total dengan metode gravimetri. Analisis dengan XRD menunjukkan adanya penurunan intensitas di beberapa puncak difraktogram katalis Ni²⁺-zeolit beta dan katalis Ni-zeolit beta akibat modifikasi katalis H-zeolit beta. Berdasarkan analisis dengan XRF diketahui bahwa pada katalis H-zeolit beta tidak terdapat NiO, pada katalis Ni²⁺-zeolit beta terdapat NiO sebesar 3,07 %, dan di katalis Ni-zeolit beta terdapat NiO sebesar 10,25 %. Rasio Si/Al Ni²⁺-zeolit beta > H-zeolit beta > Ni-zeolit beta. Keasaman total dari katalis Ni²⁺-zeolit beta (3,4748 mmol/g) > H-zeolit beta (3,1832 mmol/g) > Ni-zeolit beta (0,4098 mmol/g).
3. Reaksi aromatisasi 1,8-sineol dengan produk *p*-simena yang lebih banyak terjadi pada waktu reaksi 12 jam terkatalisis Ni²⁺-zeolit beta (4,55691 %). Perpanjangan waktu reaksi terkatalisis Ni²⁺-zeolit beta hingga 24 jam

meningkatkan produk *p*-simena menjadi 11,3330 %. Aktivitas katalis pada waktu reaksi 12 jam menunjukkan H-zeolit beta (38,56 %) > Ni²⁺-zeolit beta (24,87 %) > Ni-zeolit beta (15,59 %). Selektivitas membentuk produk *p*-simena pada waktu reaksi 12 jam dengan katalis Ni²⁺-zeolit beta (14,36 %) > H-zeolit beta (10,33 %) > Ni-zeolit beta (9,89 %).

5.2 Saran

Dari penelitian ini perlu dilakukan pengembangan lebih lanjut agar diperoleh hasil yang lebih baik, saran untuk penelitian lebih lanjut yaitu:

1. Melakukan reaksi dalam waktu yang lebih lama atau temperatur yang lebih tinggi supaya hasilnya lebih maksimal.
2. Digunakan katalis atau modifikasi katalis yang lebih reaktif dan memiliki selektivitas tinggi untuk menghasilkan produk *p*-simena yang diinginkan dari reaksi aromatisasi 1,8-sineol.

DAFTAR PUSTAKA

- Alexander, E. 2015. *Aktivitas Katalis Fe^{3+} -zeolit alam dan Zr^{4+} -zeolit alam pada Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8-Sineol dari Minyak Kayu Putih*. Skripsi. Semarang: Unnes.
- Anshori, J. A. 2009. *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit Dan Bahan Mesoporus*. Karya Tulis Ilmiah. Bandung: Universitas Padjadjaran.
- Arvela, P. M., N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, & D. Y. Murzin. 2004. Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol. *Journal of Catalysis*, 225:155–169.
- Augustine, R. L. 196. *Heterogeneous catalyst for the Synthetic Chemist*. Marcel Dekker Inc. New York.
- Aydede, M. 2016. Defending the IASP Definition of Pain. *For a special issue of The Monist*, 3(3):1-30.
- Badan Standar Nasional. 2006. Minyak Kayu Putih. *SNI 06-3954-2006*, 1-8.
- Barton, A. 2000. *Industrial Uses of Eucalyptus Oil*. Karya Tulis Ilmiah. Murdoch: Universitas Murdoch.
- Bhatia, S. 1990. *Zeolite Catalytisis: Principles and Applications*: CRC Press Inc.
- Cahyono, E. 1996. Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8 Sineol dari Minyak Kayu Putih dengan Asam Lewis Dalam Anhidrida Asetat. (Tesis). Universitas Gadjah Mada.p.47-48.
- Dionne, R. A. 2001. Pharmacologic advances in orofacial pain: from molecules to medicine. *J Dent Educ*, 65: 1393-1403.
- Goenadi, D. H. 2004. Teknologi Pengolahan Zeolit Menjadi Bahan yang Memiliki Nilai Ekonomi Tinggi. *Jurnal Zeolit Indonesia*, 3(1):42-49.
- Guenther, E. 1987. *Minyak Atsiri Jilid 1*, Penerjemah S. Ketaren. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Hamdan, H. 1992. *Introducton to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Malaysia: University Teknologi Malaysia.
- Hugel, H. M., W. R. Jackson, C. D. Kachel & I. D. Rae. 1977. The Hydrogenolysis of 1,8-Cineole. *Aust. J. Chem*, 30:1287–1292.
- Irvan, P. B Manda, & J. Sasmitra. 2015. Ekstraksi 1,8-Cineole dari Minyak Daun *Eucalyptus Urophylla* dengan Metode Soxhletasi. *Jurnal Teknik Kimia*, 4(3):52-57).

- Kartikawati, N.K., A. Rimbawanto, M. Susanto, L. Baskorowati, & Prastyono. 2014. *Budidaya dan Prospek Pengembangan Kayu putih (Melaleuca cajuputi)*. Bogor: IPB Press.
- Knight, A. R. 2009. *Preparation and Bioactivity of 1,8-Cineole Derivatives*. Tesis. Murdoch: Murdoch University.
- Leita, B. A., A. C. Warden, N. Burke, M. S. O'Shea, & D. Trimm. 2010. Production of *p*-cymene and hydrogen from bio-renewable feedstock-1,8-cineole (eucalyptus oil). *Green Chem*, 12:70-76.
- Leita, B. A., P. Gray, M. O'Shea, N. Burke, K. Chiang, & D. Trimm. 2011. The conversion of 1,8-cineole sourced from renewable Eucalyptus oil to *p*-cymene over a palladium doped γ -Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 178:98–102.
- Lestari, D. Y. 2010. *Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara*. Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010. Yogyakarta: UNY.
- Luengo M. A. M., M. Yates, M. J. M. Domingo, B. Casal, M. Iglesias, M. Esteban, & E. Ruiz-Hitzky. 2008. Synthesis of *p*-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Appl. Catal. B: Environ.* 81:218 – 224.
- Lutony, T. L., & Y. Rahmayanti. 1994. *Produksi dan Perdagangan Minyak Atsiri*. Jakarta: Penerbit Penebar Swadaya.
- Mustikowati. 2013. *Transformasi Sitronelal menjadi Sitronelol dengan Menggunakan Reduktor NaBH₄ dan Hidrogenasi Terkatalisis Ni/Zeolit Beta*. Skripsi. Semarang:Unnes.
- Nuritasari, A. L. 2013. *Pengaruh Katalis Zeolit Alam Teraktivasi dan TCA-Zeolit Alam dalam Reaksi Hidrasi α -Pinena menjadi α -Terpineol*. Skripsi. Semarang:Unnes.
- Philis J. G. 2005. The S1←S0 spectrum of jet-cooled *p*-cymene. *Spectrochim. Acta Part A*, 61: 1239 – 1241.
- Retnoningrum, D. A., E. Cahyono, & E. Kusuma. 2014. Asetilasi Pada Fenol Dan Anisol Menggunakan Anhidrida Asam Asetat Berkatalis Zr⁴⁺-Zeolit Beta. *Jurnal MIPA*, 37(2):163-171.
- Rianto, B. L., S. Amalia, & S. N. Khalifah. 2012. Pengaruh Impregnasi Logam Titanium Pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit. *Alchemy*, 2(1):58-67.
- Santana, M. F., L. J. Quintans-Júnior, S. C. H. Cavalcanti, M. G. B. Oliveira, A. G. Guimarães, E. S. Cunha, M. S. Melo, M. R. V. Santos, A. A. S. Araujo,

- & L. R. Bonjardim. 2011. *p*-Cymene reduces orofacial nociceptive response in mice. *Revista Brasileira Farmacogen*, 21:1138–1143.
- Saputri, I., E. Cahyono, & E. Kusuma. 2012. Peranan Katalis Fe³⁺-Zeolit Beta pada Reaksi Siklisasi-Asetilasi Sitronelal menjadi Isopulegil Asetat. *Indo. J. Chem.*, 1(2):128-132.
- Saragih, S. 2009. *Karbonilasi Metil Oleat dengan Katalis PdCl₂/CuCl₂ Menggunakan Aerosil sebagai Penyerap Air*. Skripsi. Medan: Universitas Sumatera Utara.
- Sari, D. K., & E. Cahyono. 2016. Isolasi 1,8-Sineol dari Minyak Kayuputih dan Uji Aktivitasnya Sebagai Fumigan *Sitophilus oryzae*. *Indo. J. Chem. Sci.*, 5 (1):1-5.
- Selvaraj, M., A. Pandurangan, K. S. Seshadri, P. K. Sinha, V. Krishnasamy, & K. B. Lal. 2002. Comparison of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves in the production of *p*-cymene for isopropylation of toluene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 186:173–186.
- Siani, A., M. F. S. Ramos, O. Menezes-de-Lima, & R. Ribeiro-dos-Santos. 1999. Evaluation of anti-inflammatory-related activity of essential oils from the leaves and resin of species of Protium. *J Ethnopharmacol*, 66: 57-69.
- Siswodiharjo. 2006. *Reaksi hidrorengkah katalis Ni/zeolit, mo/zeolit, nimo/zeolit terhadap parafin*. Skripsi. Surakarta:UNS.
- Steen, E. V., L. H. Callanan, & M. Claeys. 2004. *Studies in Surface Science and Catalysis 154-Part B*. Proceedings of the 14th international Zeolite Conference 25-30th April 2004. South Africa: University of Cape Town.
- Supriyadi, Y. S. 2014. *Aromatisasi 1,8-sineol dari minyak kayu putih dengan anhidrida asam asetat terkatalisis Zr⁴⁺-zeolit beta*. Skripsi. Semarang:Unnes.
- Suseno, A., W. Wijayanto, M. Khanif, & R. Hastuti. 2003. Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Nikel pada Padatan Pendukung Zeolit. *JSKA*, 4(1).
- Sykes, P. 1989. *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik Edisi 2*. Diterjemahkan oleh A.J Hartomo, Leo Broto S.K., C.J. Sugihardjo, dan Sukartini. Jakarta: Gramedia.
- Utomo, M. P. & E. W. Laksono. 2007. Tinjauan umum tentang deaktivasi katalis pada reaksi katalisis heterogen. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA Yogyakarta*, 110-115.

Widiyanto, A. & M. Siarudin. 2014. Sifat Fisikokimia Minyak Kayu Putih Jenis *Asteromyrtus brasii* (*Physico-Chemical Properties Of Cajeput Oil's From Asteromyrtus brasii*). *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*, 32(4):243-252.

Xie, G., N. Chen, L. W. Soromou, F. Liu, Y. Xiong, Q. Wu, H. Li, H. Feng, & G. Liu. 2012. *p*-Cymene Protects Mice Against Lipopolysaccharide-Induced Acute Lung Injury by Inhibiting Inflammatory Cell Activation. *Molecules Article*, 17: 8159-8173.

