

**Eksplorasi Senyawa-Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui Reaksi
Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan
Katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃**

SKRIPSI

Oleh :

CICILIA SHINTA PUTRI CAHYANI

105090204111001



JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

MALANG

2014

**Eksplorasi Senyawa - Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui
Reaksi Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal
Menggunakan Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
dalam bidang Kimia

Oleh :

CICILIA SHINTA PUTRI CAHYANI
105090204111001



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN
ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2014

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Eksplorasi Senyawa - Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui
Reaksi Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal
Menggunakan Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

oleh

**CICILIA SHINTA PUTRI CAHYANI
105090204111001**

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

**Dr. Elvina Dhiaul Iftitah, M.Si
NIP. 19720419 199702 2 001**

**Drs. Danar Purwonugroho, M.Si
NIP. 19600610 199203 1 002**

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Edi Priyo Utomo, M.S
NIP. 19571227 198603 1003**

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Cicilia Shinta Putri Cahyani
NIM : 105090204111001
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :

“Eksplorasi Senyawa - Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui Reaksi Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan Katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃”

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari tugas akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam tugas akhir ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata tugas akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang,
Yang menyatakan,

Cicilia Shinta Putri Cahyani
NIM. 105090204111001

Eksplorasi Senyawa-Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui Reaksi Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan Katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan eksplorasi senyawa-senyawa *p*-mentan-3-ol melalui reaksi hidrogenasi katalitik terhadap sitronelal menggunakan katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃. Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap yaitu preparasi katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃ 10%, preparasi katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ 10%, karakterisasi katalis menggunakan XRD dan SEM-EDX, dan reaksi hidrogenasi katalitik terhadap sitronelal dengan atmosfer gas H₂. Berdasarkan hasil karakterisasi dapat diketahui bahwa katalis Cu telah terimpregnasi ke dalam katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃ dan struktur katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃ tidak mengalami perubahan. Hasil reaksi katalitik dianalisis menggunakan kromatografi gas (KG) dan kromatografi gas spektra massa (KG-MS). Dari hasil analisis diketahui bahwa kondisi terbaik untuk memperoleh selektivitas senyawa *p*-mentan-3-ol adalah pada temperatur 120 °C dengan lama reaksi 4 jam. Produk *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan berupa senyawa isopulegol dengan selektivitas isopulegol sebesar 37,75%.

Kata Kunci : *Sitronelal, katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃, hidrogenasi katalitik, p-mentan-3-ol, isopulegol.*

Exploration of The *p*-Menthane-3-ol Compounds Via Hydrogenation Catalytic Reaction Against The Citronellal Using Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

ABSTRACT

This research has been conducted on the exploration of the compounds *p*-menthane-3-ol via catalytic hydrogenation reactions using a Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ catalyst towards citronellal. This study goes several steps of ZnBr₂/γ-Al₂O₃ 10 % catalyst preparation, Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ 10 % catalyst preparation, catalyst characterization using XRD and SEM -EDX, and catalytic hydrogenation reactions with H₂ gas atmosphere. From the results it can be seen that the characterization of Cu catalyst was impregnated into the catalyst ZnBr₂/γ-Al₂O₃ and ZnBr₂/γ-Al₂O₃ catalyst structure has not changed. The results of the catalytic reactions were analyzed using gas chromatography (GC) and gas chromatography mass spectra (GC-MS). Result of analysis show that the best conditions to obtain the highest *p*-menthane-3-ol compound selectivity is at the temperature of 120 °C with reaction time 4 hours. The *p*-menthane-3-ol products produced in the form of compounds with isopulegol selectivity of 37.75 %.

Keyword : *Citronellal, Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ catalyst, hydrogenation catalytic, p-menthane-3-ol, isopulegol*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan rahmat dan kasih-Nya, sehingga penyusunan skripsi yang berjudul **Eksplorasi Senyawa - Senyawa *p*-Mentan-3-ol Melalui Reaksi Hidrogenasi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$** dapat terselesaikan dengan baik. Skripsi ini sebagai salah satu syarat kelulusan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia di Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya, Malang.

Penyusunan laporan skripsi ini tidak akan terselesaikan dengan baik tanpa bantuan dan kerjasama dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis menyampaikan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Dr. Elvina Dhiaul Iftitah, M.Si selaku Dosen Pembimbing I yang telah banyak memberikan saran dan bimbingan selama penyusunan proposal penelitian, pelaksanaan penelitian hingga penulisan skripsi.
2. Drs. Dinar Purwonugroho, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah banyak memberikan saran dan bimbingan selama penyusunan proposal penelitian, pelaksanaan penelitian hingga penulisan skripsi.
3. Ir. Bambang Ismuyanto, MS selaku pembimbing akademik.
4. Dr. Edi Priyo Utomo, M.S selaku ketua jurusan kimia yang telah memberikan dukungan dalam proses penyelesaian skripsi.
5. Dosen penguji yang telah memberikan saran dan kritik dalam penyusunan skripsi.
6. Dosen pengajar jurusan kimia yang telah memberikan ilmu dan bimbingan selama perkuliahan.
7. Staf pengajaran dan para laboran jurusan kimia atas fasilitas dan kemudahan yang diberikan selama penelitian dan proses penyelesaian skripsi.
8. Orang – orang tercinta, Bapak Agus Kurniantoko, BA, Ibu Pudji Wahyuni dan Fabianus Galih Ari Wiguna, S.Si yang telah memberikan doa dan dukungan selama kuliah, penelitian dan proses penyelesaian skripsi.

9. Rekan kerja di laboratorium kimia organik Ajeng Santiara, Khoirun Nisyak, S.Si, M.Si, dan Addriani Mardika Dewi, S.Si yang memberikan bantuan, dukungan dan semangat selama proses penelitian.
10. Para sahabat terbaik Christiana Adi, Baiq Octaviana, Ika Oktavia, Gilly Putri, Imaroh Mufidah, dan Iftakhul Mufarrikha yang selalu memberikan dukungan dan semangat.
11. Teman–teman PSM FMIPA Cientifico Choir yang senantiasa memberikan dukungan dan semangat.
12. Semua pihak yang telah membantu penyusunan skripsi, terutama angkatan 2010 yang telah memberikan semangat dan persahabatan selama ini.

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun.

Akhir kata penulis mengharapkan semoga skripsi ini dapat berguna serta menambah pengetahuan bagi pihak yang membacanya.

Malang, Januari 2014

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan	3
1.5 Manfaat.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Sitronelal	4
2.2 Senyawa <i>p</i> -mentan-3-ol.....	4
2.3 Proses Pembentukan Sitronelal Menjadi Senyawa <i>p</i> -Mentan-3-ol.....	5
2.4 Reaksi Hidrogenssi katalitik.....	6
2.5 Katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	6
2.5.1 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	8
2.5.2 Difraksi Sinar = x	9
2.6 Kromatografi Gas dan Spektra Massa.....	9
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	11
3.2 Alat Penelitian	11
3.3 Bahan Penelitian.....	11
3.4 Tahapan Penelitian	11
3.5 Prosedur Penelitian.....	12
3.5.1 Pembuatan katalis ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	12
3.5.2 Pembuatan katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	12
3.5.3 Karakterisasi Katalis	12

3.5.4	Proses Reaksi Hidrogenasi Katalitik Sitronelal Menjadi <i>p</i> -Mentan-3-ol menggunakan katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	12
3.5.5	Analisa Data	13
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		
4.1	Karakterisasi Katalis	15
4.1.1	Analisis Menggunakan XRD	15
4.1.2	Analisis Menggunakan SEM-EDX	17
4.2	Reaksi Katalitik Terhadap Sitronelal dengan Katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	20
4.2.1	Uji aktivitas katalis pada reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal	20
4.2.2	Pengaruh temperatur reaksi terhadap produk reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal dengan katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	23
4.2.3	Pengaruh waktu reaksi terhadap produk reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal dengan katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃	25
4.3	Selektivitas Produk <i>p</i> -Mentan-3-ol Hasil Reaksi Hidrogenasi Katalitik	26
BAB V PENUTUP		
5.1	Kesimpulan.....	31
5.2	Saran	31
DAFTAR PUSTAKA		32
LAMPIRAN		37

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1	Struktur <i>p</i> -Mentan-3-ol..... 5
Gambar 2.2	Reaksi Pembentukan Sitronelal Menjadi Mentol..... 5
Gambar 2.3	Instrumen <i>Scanning Electron Microscopy</i> 8
Gambar 2.4	Instrumen Difraksi Sinar - X 9
Gambar 2.5	Instrumen Kromatografi Gas Spektra Massa 10
Gambar 4.1.a	Pola difraksi katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 15
Gambar 4.1.b	Pola Difraksi γ-Al ₂ O ₃ 15
Gambar 4.1.c	Pola Difraksi ZnBr ₂ / γ-Al ₂ O ₃ 15
Gambar 4.2	Profil <i>Image</i> SEM katalis Cu/ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃ 17
Gambar 4.3.a	Profil <i>Images</i> SEM Cu Standar..... 18
Gambar 4.3.b	Profil <i>Images</i> SEM Zn Standar..... 18
Gambar 4.4	Data hasil SEM-EDX 19
Gambar 4.5	Hasil kromatografi gas (KG) sitronelal sintesis..... 20
Gambar 4.6	Grafik hubungan waktu dan kuantitas (%) sitronelal 21
Gambar 4.7	Grafik hubungan waktu dan % konversi sitronelal 22
Gambar 4.8	Grafik hubungan kuantitas dan konversi sitronelal dengan waktu..... 23
Gambar 4.9	Hasil analisis kromatografi gas (KG) menit ke 240 24
Gambar 4.10	Hasil analisis kromatografi gas (KG) menit ke 300 24
Gambar 4.11	Fragmentasi senyawa <i>p</i> -mentan-3-ol hasil rekasi hidrogenasi katalitik dengan t _R 11,002 menggunakan kromatografi gas spektra massa..... 26
Gambar 4.12	Pola Fragmentasi Senyawa <i>p</i> -Mentan-3-ol pada t _R 11,002..... 27

Gambar 4.13	Mekanisme reaksi sitronelal menjadi isopulegol.....	27
Gambar 4.14	Grafik hubungan waktu dengan selektivitas isopulegol.....	28
Gambar 4.15	Grafik hubungan waktu dengan selektivitas isopulegol dan konversi sitronelal	29

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 4.1	Data hasil difraksi sinar – x.....	16
Tabel 4.2	Data fragmentasi dari spektra massa produk reaksi hidrogenasi katalitik pada temperatur 120 °C dengan lama reaksi 5 jam	25
Tabel D.1	Data Prosentase (%) yield sitronelal.....	42
Tabel D.2	Hasil perhitungan konversi sitronelal.....	43
Tabel D.3	Hasil Perhitungan Selektivitas Isopulegol.....	44
Tabel D.4	Hasil Perhitungan Selektivitas Senyawa Lain Hasil Reaksi.....	44



DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran A	Tahapan Penelitian	37
Lampiran B	Diagram Alir Skema Kerja.....	37
B.1	Pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
B.2	Pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
B.3	Reaksi katalitik hidrogenasi sitronelal menjadi <i>p</i> -Menthan-3-ol menggunakan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	38
Lampiran C	Perhitungan	41
C.1	Perhitungan pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% sebanyak 10 gram	41
C.2	Perhitungan pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% sebanyak 10 gram dari bahan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	41
Lampiran D	Data Hasil Penelitian.....	42
D.1	Prosentase (%) yield sitronelal.....	42
D.2	Konversi (%) sitronelal	43
D.3	Prosentase Selektivitas Isopulegol	43

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Senyawa *p*-mentan-3-ol adalah senyawa monoterpen yang dimanfaatkan sebagai bahan aktif penolak serangga. Senyawa ini memiliki bau yang menyerupai mentol dan dapat digunakan sebagai *cooling agent*. Kelompok senyawa *p*-mentan-3-ol diaplikasikan pada industri manufaktur, produk-produk parfum dan farmasi, serta untuk sintesis *fine chemical*, hal tersebut karena peranan senyawa tersebut sebagai intermediet dalam sintesis senyawa (-)-mentol. Senyawa (-)-mentol beserta enansiomer dan diastereomernya seperti (-)-isopulegol memiliki aktivitas biologi yang tinggi dan berpeluang sebagai bahan dasar obat.

Metode eksplorasi dan sintesis kelompok senyawa monoterpen *p*-mentan-3-ol dapat dilakukan dari minyak serih wangi. Umumnya sintesis dilakukan dengan katalis homogen, namun katalis homogen memiliki kelemahan yaitu tidak dapat digunakan kembali untuk melakukan reaksi siklisasi yang dilanjutkan dengan reaksi hidrogenasi. Menurut Sastrohamidjojo, 1981 [1] katalis homogen dapat bekerja spesifik dan tidak membutuhkan temperatur dan tekanan tinggi, namun sulit untuk dipisahkan dari campurannya. Sehingga penggunaan katalis heterogen lebih menguntungkan karena mudah dipisahkan dari campurannya, bersifat multifungsi, dan efektif sehingga dapat memenuhi kaidah dan prinsip “*Green Chemistry*”.

Untuk menghasilkan isopulegol dari sitronelal, dapat digunakan katalis asam seperti ZnBr_2 [2,3]. Keberhasilan ZnBr_2 sebagai asam lewis telah dibuktikan dalam penelitian Ifitiah, 2011 [4]. ZnBr_2 dipandang mampu meningkatkan laju siklisasi dan memberikan selektivitas tinggi terhadap pembentukan (-)-isopulegol. Eksplorasi senyawa *p*-mentan-3-ol dengan katalis heterogen diharapkan menghasilkan produk dengan selektivitas tinggi.

Reaksi hidrogenasi isopulegol menjadi mentol memerlukan suatu katalis yang dapat mempercepat laju reaksi, salah satunya adalah katalis logam transisi. Katalis heterogen yang banyak digunakan untuk reaksi siklisasi dan hidrogenasi adalah katalis asam padat. Pemilihan logam Cu sebagai logam yang akan diembankan

dalam katalis adalah karena Cu memiliki stabilitas termal yang baik dan aktivitas katalitik yang tinggi [5]. Menurut penelitian Angasa, 2013 [6] penggunaan logam Cu sedang sangat berkembang untuk katalis ganda yang didukung oleh hydrotalcite (Cu/HT) dan bahan anorganik seperti Cu/MgO, Cu/Al₂O₃, Cu/HAP, Cu/TiO₂ dan Cu/SiO₂ yang digunakan pada reaksi dehidrogenasi alkohol. Penelitian tentang katalis heterogen menggunakan logam Cu juga dilakukan oleh Marsih, 2006 [7] yang mengatakan bahwa katalis Cu/ZnO/Al₂O₃ memiliki keaktifan tinggi dan logam Cu bertindak sebagai pusat aktif. Semakin kuat interaksi Cu dengan Zn, semakin baik aktivitas katalis [5].

Iftitah, 2011 [4] dalam penelitiannya mengatakan bahwa dapat digunakan katalis ganda Ni/ γ -Al₂O₃ dan ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ untuk sintesis R-(+)-sitronelal menjadi (-)-mentol. Situs asam lewis kuat dapat terlihat di permukaan katalis ZnBr₂/ γ -Al₂O₃, kandungan logam Zn yang tinggi dalam katalis dapat menunjukkan keasaman di permukaan katalis. Katalis ZnBr₂ dapat bekerja dan menghasilkan produk yang baik dengan menggunakan temperatur kalsinasi yang rendah. Katalis dwifungsi yang dapat digunakan adalah Ni/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ dan menghasilkan selektivitas produk (-)-mentol yang relatif tinggi, reaksi siklisasi berlangsung dari situs aktif γ -Al₂O₃. Keunggulan γ -Al₂O₃ sebagai katalis langsung maupun sebagai pengemban adalah selektivitasnya yang tinggi dan luas permukaannya yang besar. Penggunaan logam pada alumina dapat meningkatkan selektivitas sintesis [8].

Berdasarkan informasi diatas, pada penelitian ini digunakan katalis heterogen Cu/ZnBr₂/ γ Al₂O₃ untuk reaksi hidrogenasi katalitik yang diharapkan akan memberikan hasil yang efektif untuk konversi citronelal menjadi *p*-mentan-3-ol.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, dalam penelitian ini dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana aktivitas katalis Cu/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃ dalam reaksi hidrogenasi katalitik terhadap citronelal?
2. Produk senyawa-senyawa *p*-mentan-3-ol apa saja yang dihasilkan dari reaksi hidrogenasi katalitik terhadap citronelal?

1.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah dari penelitian ini adalah :

1. Perkusor aktif Cu yang digunakan diperoleh dari $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
2. Perbandingan komposisi prekursor aktif Cu dan ZnBr_2 dalam 10 gram katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah Cu 10% dan ZnBr_2 10%.
3. Analisis karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan XRD dan SEM-EDX
4. Variasi temperatur dan waktu reaksi katalitik yang digunakan adalah 60, 90, dan 120°C selama 30 menit, 1, 2, 3, 4, dan 5 jam.
5. Analisis terhadap produk reaksi hidrogenasi katalitik menggunakan KG dan KG-SM.

1.4 Tujuan

Berdasarkan latar belakang yang telah dijelaskan, dapat dirumuskan tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mengetahui aktivitas katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam reaksi hidrogenasi katalitik terhadap sitronelal.
2. Mengetahui produk senyawa-senyawa *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan dari reaksi hidrogenasi katalitik terhadap sitronelal.

1.5 Manfaat

Mewujudkan upaya peningkatan nilai ekonomi sitronelal sebagai bahan dasar produk *p*-mentan-3-ol yang dapat berperan sebagai senyawa intermediet berpotensi untuk bahan baku obat-obatan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sitronelal

Sitronelal memiliki rumus molekul $C_{10}H_{20}O$ yang disebut 3,7-dimetil-6-okten-1-ol merupakan senyawa metabolit golongan monoterpen dari tanaman *Cymbopogon nardus* dan *Cymbopogon winterianus* Jawitt. Merupakan komponen utama dari minyak serih wangi yang keberadaannya bersama dengan senyawa geraniol dan sitronelol [9].

Sitronelal memiliki massa relatif 154,25 dapat direduksi menghasilkan sitronelol, dapat menghasilkan isopulegol dalam suasana asam dengan reaksi siklisasi, serta dapat mengalami polimerisasi dalam suasana basa. Sitronelal larut dalam alkohol dan sedikit larut dalam air [10]. Menurut Handayani [11], kandungan sitronelal hasil isolasi minyak serih sebesar 31,38%. Untuk meningkatkan kemurnian sitronelal hasil isolasi perlu dilakukan redistilasi pengurangan tekanan sehingga menghasilkan sitronelal pada fraksi II dengan kemurnian 85,67%.

2.2 Senyawa *p*-Mentan-3-ol

Senyawa *p*-mentan-3-ol merupakan monoterpen yang sebagian besar terbentuk dari metabolisme sekunder tanaman. Senyawa *p*-mentan-3-ol bersama dengan sitral, geraniol, *linalool*, dan sitronelol merupakan salah senyawa terpen yang paling penting [12].

Senyawa *p*-mentan-3-ol berperan terutama dalam proses sintesa beberapa senyawa terpen seperti mentol. Mentol merupakan salah satu senyawa minyak atsiri yang digunakan secara luas pada bidang obat-obatan, kosmetik, dan produk-produk lainnya. Mentol terbentuk melalui hasil hidrogenasi isopulegol menggunakan bantuan katalis, yang mana isopulegol merupakan hasil dari proses siklisasi minyak sitornelal [13].

Gambar 2.1 Struktur *p*-Mentan-3-ol

2.3 Proses Pembentukan Sitronelal Menjadi Senyawa *p*-Mentan-3-ol

Milone, 1999 [14], menjelaskan bahwa proses pembentukan mentol dari sitronelal terjadi melalui dua tahap, yakni siklisasi dan hidrogenasi. Proses siklisasi terjadi saat pembentukan isopulegol dari sitronelal pada kondisi asam. Sedangkan, proses hidrogenasi terjadi saat perubahan isopulegol menjadi mentol.

Pembentukan mentol dapat dilakukan dengan siklisasi dan isomerisasi dari (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol menggunakan katalis $ZnBr_2$ yang dilanjutkan dengan hidrogenasi yang mengubah ikatan rangkap pada isopulegol menjadi ikatan tunggal yaitu mentol [15]. Milone, 2010 [16], menjelaskan pula bahwa pembentukan sitronelal menjadi mentol dalam satu tahap dapat dilakukan dengan katalis dwifungsi yang memiliki sisi aktif untuk reaksi siklisasi dan hidrogenasi.



Gambar 2.2 Reaksi pembentukan sitronelal menjadi mentol

Menurut Iftitah, 2011 [4], reaksi siklisasi (*R*)-(+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol dapat berlangsung menggunakan katalis tunggal Ni/ γ -Al₂O₃. Kondisi reaksi yang memberikan kuantitas produk (-)-isopulegol relatif tinggi adalah temperatur 120 °C dan aliran gas H₂ selama 5 jam. Reaksi siklisasi berlangsung pada situs aktif asam dari katalis γ -Al₂O₃. Sitronelol terbentuk sebagai produk samping yang berasal dari hidrogenasi langsung (*R*)-(+)-sitronelal pada situs aktif logam Ni dari katalis Ni/ γ -Al₂O₃.

2.4 Reaksi Hidrogenasi Katalitik

Reaksi hidrogenasi merupakan reaksi adisi yang mengubah ikatan rangkap karbon – karbon menjadi ikatan tunggal. Reaksi hidrogenasi memiliki sifat eksotermis dan dapat berjalan spontan, namun memiliki energi pengaktifan yang tinggi. Pemanasan saja tidak cukup memberikan energi untuk membawa suatu molekul ke dalam keadaan transisi, sehingga diperlukan tambahan suatu katalis. Katalis yang dapat digunakan adalah katalis dari logam transisi [17].

Reaksi hidrogenasi katalitik juga dapat diartikan molekul reaktan teradsorpsi secara horizontal ke permukaan katalis yang diikuti terbentuknya kompleks π atau putusannya ikatan π yang diikuti terbentuknya ikatan σ . Atom – atom hidrogen teradsorpsi kemudian menyerang naik dari permukaan katalis ke sisi teradsorpsi dari ikatan rangkap [18].

Pada reaksi hidrogenasi dibutuhkan energi panas. Menurut Mertens, 2006 [19], diperlukan temperatur 75 °C untuk reaksi hidrogenasi isopulegol. Sedangkan pada temperatur yang lebih rendah, hasil hidrogenasi akan didapatkan setelah reaksi berjalan selama 12 jam.

Menurut Ravasio, 2006 [20], reaksi satu tahap dari citronelal menjadi mentol dapat dilakukan dalam kondisi atmosfer sistem gas H₂. Saat reaksi berlangsung pada atmosfer sistem gas H₂ tidak hanya menghasilkan mentol dengan stereoselektifitas yang tinggi, tetapi juga memungkinkan konversi penuh dari mentol.

2.5 Katalis Cu/ZnBr₂/ γ -Al₂O₃

Pada penelitian Alonso, 2009 [21], katalis nikel didukung pada silika, alumina dan nikel Raney yang paling sering digunakan pada reaksi komersial. Akan tetapi sisa nikel setelah reaksi dapat bersifat

racun pada minyak. Husin, 2012 [22], mengkaji tentang kemungkinan penggunaan katalis alternatif yaitu Cu-Cr/diatomea sebagai pengganti nikel. Cu-Cr berfungsi sebagai senyawa aktif, sementara diatomea digunakan sebagai support (penyangga). Penggunaan diatomea sebagai support dimungkinkan karena mengandung Al_2O_3 dan SiO_2 yang memiliki luas permukaan yang besar.

Material yang biasa digunakan sebagai katalis pengemban bagi komponen aktif asam dan logam adalah alumina. Diantara beberapa jenis alumina yang ada, γ -alumina merupakan jenis transisi alumina yang sering digunakan sebagai katalis dan pengemban katalis. Alumina memiliki luas area permukaan yang luas [23].

Menurut Adilina, 2000 [24], sintesis mentol dari minyak sitronelal terjadi dalam 2 tahap yaitu isomerasi menjadi isopulegol selanjutnya dilakukan hidrogenasi menjadi mentol. Konversi mentol dapat dihasilkan dari katalis asam Lewis dengan reaksi hidrogenasi, mentol didapat pada menit ke 180.

Reaksi siklisasi sitronelal merupakan interaksi ion positif asam Lewis dari zeolit dilanjutkan hidrogenasi dengan katalis Ni serta aliran gas H_2 . Asam Lewis dapat meningkatkan selektivitas dalam pembentukan (-)-isopulegol [20].

Hidrogenasi isopulegol dalam kondisi yang baik adalah pada tekanan 1 atm H_2 pada temperatur 90°C dengan menggunakan katalis Cu. Reduksi rantai rangkap karbon menggunakan katalis Cu menunjukkan kemoselektifitas yang tinggi. Cu dapat menjadi katalis permukaan dengan sisi aktif untuk reaksi siklisasi dan hidrogenasi. Pada reaksi hidrogenasi, Cu berperan sebagai partikel logam [25]. Butiran Zn dilapisi Cu dapat dijadikan pereaksi yang dapat digunakan untuk mereduksi alkuna dan alkena [26]. Katalis $\text{Cu/SiO}_2\text{-ZrO}_2$ sangat aktif tetapi bersifat asam, namun mampu menghasilkan mentol dengan stereoselektifitas yang tinggi [25]. Menurut Ravasio [20], proses hidrogenasi dari dua isomer berjalan lancar terhadap mentol dan komponen lainnya. $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ pada heptana pada temperatur 90°C menunjukkan aktifitas dan selektifitas yang baik untuk konversi semua fraksi mentol.

2.5.1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan instrumentasi yang bekerja menggunakan sinar yang menghasilkan hamburan elektron berenergi tinggi dan membentuk sinyal yang berinteraksi dengan permukaan sampel. Interaksi tersebut memberikan informasi tentang tekstur morfologi eksternal, struktur kristal, dan komposisi kimia yang membentuk sampel [27]. Pada instrumen ini terdapat dua bagian utama yaitu kolom elektron dan detektor elektron. Kolom elektron berfungsi menarik berkas elektron yang terdapat dibagian atas kolom melalui sebuah anoda yang kemudian dikondensasikan oleh lensa kondensor. Sedangkan detektor kolom berfungsi menangkap atau mengumpulkan sinyal yang terbentuk dari kolom elektron menuju sampel sehingga dapat terlihat gambaran struktur permukaan sampel [28].

Prinsip kerja SEM berdasar pada pengamatan material dengan cara menembakkan elektron berenergi tinggi (10 keV) dibagian permukaan sampel. Sinar elektron akan difokuskan menuju sampel melalui sebuah lensa magnetik sehingga terjadi pemindaian (*scanning*) yang dapat diarahkan oleh koil pemindai. Sampel akan mengeluarkan elektron sekunder ketika elektron mengenai sampel dan akan meradiasikan emisi elektron Auger, sinar x, dan *backscattering* dari elektron utama, kemudian masuk ke detektor dan diteruskan ke monitor. Hasil emisi yang berbeda tersebut akan memberikan gambaran lengkap mengenai sampel, salah satunya melalui analisa elektron sekunder yang menghasilkan gambaran topografi [29].



Gambar 2.3 Instrumen *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

2.5.2. Difraksi Sinar - X

Salah satu teknik yang digunakan untuk menentukan struktur suatu padatan kristalin adalah metode difraksi sinar-X serbuk (*X-ray powder diffraction*). Sampel berupa serbuk padatan kristalin yang memiliki ukuran kecil dengan diameter butiran kristalnya sekitar $10^{-7} - 10^{-4}$ m ditempatkan pada suatu plat kaca. Sinar-X diperoleh dari electron yang keluar dari filamen panas dalam keadaan vakum pada tegangan tinggi, dengan kecepatan tinggi menumbuk permukaan logam, biasanya tembaga (Cu) [30].

Pola difraktogram yang dihasilkan berupa deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif bervariasi sepanjang nilai 2θ tertentu. Besarnya intensitas relatif dari deretan puncak-puncak tersebut bergantung pada jumlah atom atau ion yang ada, dan distribusinya di dalam sel satuan material tersebut. Pola difraksi setiap padatan kristalin sangat khas, yang bergantung pada kisi kristal, unit parameter dan panjang gelombang sinar-X yang digunakan. Dengan demikian, sangat kecil kemungkinan dihasilkan pola difraksi yang sama untuk suatu padatan kristalin yang berbeda [30].



Gambar 2.4 Instrumen Difraksi Sinar - X

2.6 Kromatografi Gas (KG) dan Spektrometri Massa (SM)

Kromatografi Gas (KG) adalah suatu metode yang digunakan untuk memisahkan larutan uji menjadi senyawa penyusunnya. Memiliki fasa gerak berupa gas dan fasa diamnya adalah cairan [31]. Masing – masing puncak menunjukkan senyawa yang dipisahkan pada KG. Pemisahan komponen larutan uji yang dihasilkan sesuai

dengan jenis kepolaran kolom dan larutan uji yang akan dianalisis. Pemisahan komponen menggunakan KG dengan kolom polar akan menghasilkan senyawa-senyawa penyusun larutan uji yang cenderung nonpolar akan lebih dulu terelusi dari kolom sehingga mempunyai waktu retensi kecil sedangkan senyawa – senyawa yang cenderung bersifat polar akan tertahan lebih lama dalam kolom karena interaksinya dengan kolom lebih kuat sehingga waktu ratensi yang dihasilkan lebih besar, begitupula sebaliknya [32].

Kromatografi Gas Spektra Massa (KG-SM) adalah suatu metode yang menggabungkan kromatografi gas dan spektrometer massa untuk mengidentifikasi substansi hasil sebuah uji [33]. Molekul memerlukan waktu yang berbeda-beda yang biasa disebut dengan waktu retensi. Waktu retensi (t_R) digunakan eluat untuk keluar dari kromatografi gas dan setelah itu spektrometer massa yang akan memecah tiap molekul menjadi fragmen ion dan mendeteksi fragmen ion berdasarkan massanya [34]. Hasil dari KG-SM ialah spektra massa dan dugaan senyawa yang teridentifikasi berdasarkan pustaka spektral NIST, WILEY, atau Adam. Konfirmasi ulang perlu dilakukan untuk memastikan bahwa senyawa senyawa yang diusulkan berdasarkan pustaka spektral melalui pola fragmentasi dan indeks retensi [35].



Gambar 2.5 Kromatografi Gas Spektra Massa (KG-SM)

BAB III METODOLOGI

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan selama 3 (tiga) bulan di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya. Analisis kristalinitas katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menggunakan XRD dan analisis morfologi katalis menggunakan SEM-EDX di Laboratorium Material dan Metalurgi dan Laboratorium Energi Institut Sepuluh November, Surabaya. Analisis produk hasil reaksi hidrogenasi katalitik menggunakan Kromatografi gas (KG) dan Kromatografi Gas Spektra Massa (KG-SM) di Laboratorium Kimia Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

3.2 Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set reaktor gelas modifikasi, tanur modifikasi, neraca analitik, pemanas listrik, stirer, evaporator dengan pengurangan tekanan, microtube 1,5 mL, pipet mikro, termometer raksa, dan alat-alat gelas.

Instrumen yang digunakan adalah Kromatografi Gas, Kromatografi Gas Spektra Massa, *X-Ray Diffractometer*, dan *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*.

3.3 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*), ZnBr_2 (*Merck*), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Merck*), metanol (*Merck*), Sitronelal (*Merck*), gas N_2 (*PT. Tira Austenite, Tbk*), gas H_2 (*PT. Tira Austenite, Tbk*).

3.4 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
2. Pembuatan katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
3. Karakterisasi katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
4. Reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal menjadi *p*-mentan-3-ol menggunakan katalis dwifungsi $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
5. Analisa Data

3.5 Prosedur Penelitian

3.5.1 Pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pada pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10%, 1 gram padatan ZnBr_2 dilarutkan dalam metanol hingga 100 mL, kemudian ditambahkan 9 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan dilakukan pengadukan dengan magnetik *stirer* selama 24 jam. Setelah 24 jam dilakukan pengadukan, metanol pada larutan $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diuapkan dengan *rotary evaporator* pada temperatur 90 °C hingga membentuk serbuk yang kemudian dikeringkan dalam oven selama 1 jam dan dikalsinasi dengan aliran gas N_2 pada temperatur 400 °C selama 3 jam.

3.5.2 Pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% adalah dengan melakukan impregnasi $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ke dalam $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sebanyak 3,8 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam metanol hingga 100 mL, kemudian ditambahkan 9 gram katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% dan dilakukan pengadukan dengan magnetik *stirer* selama 24 jam. Setelah 24 jam pengadukan, metanol pada larutan $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diuapkan dengan *rotary evaporator* pada temperatur 90 °C hingga membentuk serbuk yang kemudian dikeringkan dalam oven selama 1 jam. Kemudian dikalsinasi dengan aliran gas N_2 pada temperatur 300 °C selama 2 jam dan direduksi dengan aliran gas H_2 pada temperatur 350 °C selama 3 jam.

3.5.3 Karakterisasi katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Karakterisasi katalis dilakukan terhadap $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ meliputi penentuan kristalinitas, kandungan logam, serta morfologi katalis.

Penentuan kristalinitas katalis dilakukan menggunakan *X-Ray Diffractometer*. Penentuan kandungan logam dan morfologi katalis dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray*.

3.5.4 Proses reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal menjadi *p*-Mentan-3-ol menggunakan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sitronelal sebanyak 3 mL dimasukkan dalam labu reaktor gelas. Ditambahkan 0,5 gram katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam labu reaktor yang telah terdapat magnetik *stirer*. Sistem dikondisikan

pada atmosfer gas H₂ dengan cara membuat kondisi sistem vakum dan mengalir gas H₂. Kemudian dilakukan pemanasan pada temperatur 60 °C yang disertai dengan pengadukan. Reaksi hidrogenasi dilakukan selama 5 jam, produk hasil reaksi diambil pada menit ke-30. Pengambilan produk dilakukan dengan mencuplik sedikit sampel dalam labu reaktor, kemudian dimasukkan dalam microtube 1,5 mL. Setiap selesai melakukan proses sampling, atmosfer labu harus dikondisikan kembali pada atmosfer sistem gas H₂ seperti pada langkah awal.

Variasi pengambilan produk hasil reaksi (sampling) selama 5 jam adalah pada menit ke-30, 60, 120, 180, 240, dan 300. Variasi temperatur yang digunakan adalah 60, 90, dan 120 °C. Produk reaksi yang sudah terpisah dengan padatan katalis, dipisahkan dan dianalisis dengan Kromatografi Gas (KG) dan Kromatografi Gas Spektrum Massa (KG-SM).

3.5.5 Analisa Data

Data yang didapatkan untuk menjelaskan karakterisasi katalis dari penelitian adalah difraktogram XRD untuk mengetahui kristalinitas katalis yang diperoleh dengan cara membandingkan dengan standar yang ada, data mikrograf SEM untuk mengetahui morfologi katalis.

Data yang didapat untuk menjelaskan produk yang dihasilkan adalah dengan kromatografi gas (KG) dan mendapatkan hasil berupa kuantitas (%) sitronelal hasil reaksi sehingga dapat digunakan untuk menentukan konversi reaksi hasil hidrogenasi dan menentukan kondisi optimum reaksi. Untuk menentukan konversi sitronelal dapat digunakan rumus :

$$\frac{\% \text{ sitronelal sintesis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}}{\% \text{ sitronelal sintesis}} \times 100 \%$$

Analisa data juga dilakukan dengan kromatografi gas spektra massa (KG-SM) dan didapatkan pola fragmentasi dan profil dari senyawa *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan, sehingga dapat dihitung selektivitas produk isopulegol dengan rumus :

$$\frac{\% \text{ isopulegol}}{\% \text{ sitronelal sintesis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}} \times 100 \%$$



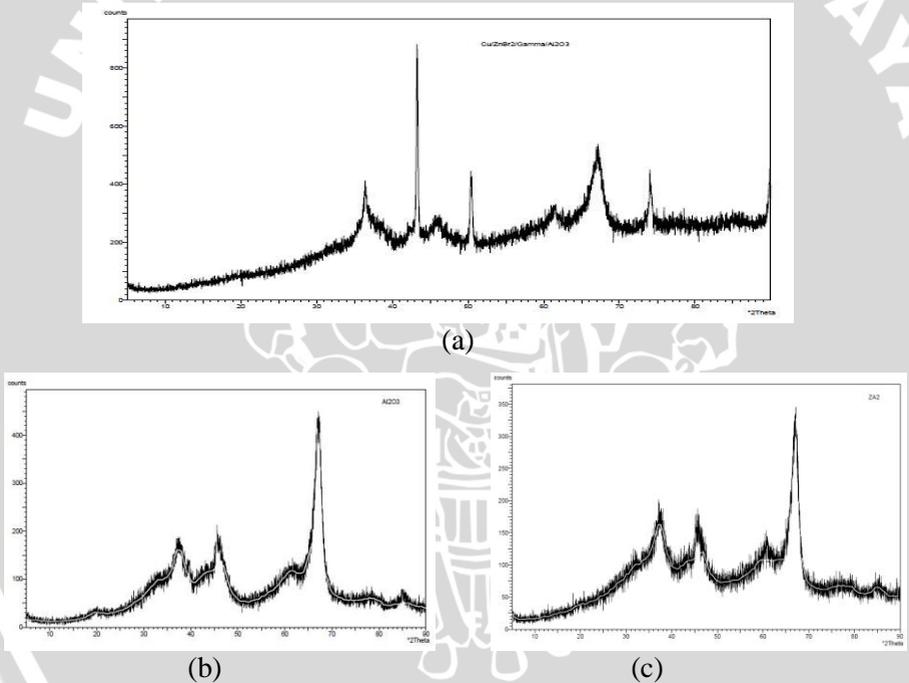
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.1 Analisis menggunakan XRD

Analisis menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dilakukan untuk mengetahui struktur kristalinitas katalis yang digunakan pada penelitian. Hasil dari analisis XRD adalah hubungan antara sudut difraksi 2θ dan intensitas sinar – X yang dipantulkan.

Pada gambar 4.1 ditunjukkan pola difraksi katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan pada penelitian ini dan pada penelitian sebelumnya [4].



Gambar 4.1

(a). Pola difraksi katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(b). Pola Difraksi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]

(c). Pola Difraksi $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4]

Analisis puncak difraksi untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya [4] menunjukkan $2\theta = 45,44^\circ$, $66,93^\circ$ dan $67,4^\circ$. Dibandingkan pada gambar 4.1 terlihat puncak difraksi untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu $2\theta = 36,4^\circ$, $43,3^\circ$ dan $67,1^\circ$. Dengan demikian dapat diduga bahwa dalam katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, terdapat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan struktur yang tidak mengalami perubahan setelah ditambahkan dengan Cu/ZnBr_2 . Nilai 2θ antara pola difraksi katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan pada penelitian ini dapat dibandingkan dengan pola difraksi untuk katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada penelitian sebelumnya [4] pada tabel 4.1. Keberadaan puncak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dikuatkan pula oleh penelitian Abdullah, 2008 [36] dan diketahui puncak difraksi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu $2\theta = 42^\circ$ dan 58° .

	Intensitas Relatif (%)	2θ
Katalis	1,79	5,33
Cu/Zn/	1,8	10,68
Br ₂ / γ -	1,02	11,93
Al ₂ O ₃	2,73	23,33
	21,81	36,43
	3,16	41,88
	100	43,29
	2,78	49,74
	33,12	50,42
	7,8	61,53
	27,46	67,1
	1,37	70,7
	26,51	74,04
Katalis	2,51	5,39
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,75	29,73
	8,44	39,63
	25,92	45,54
	99,73	66,93
	100	67,4
	6,07	85

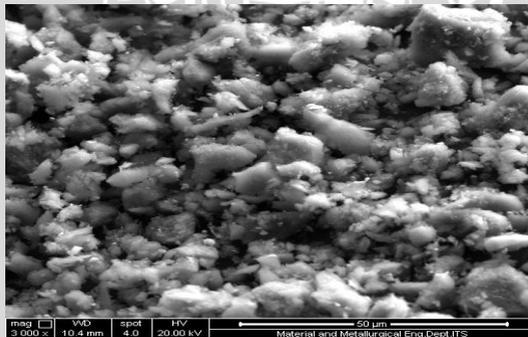
Tabel 4.1 Data hasil difraksi sinar – x

Analisis untuk pola difraksi Cu, menurut Athanasiou, 2006 [37] dalam penelitiannya tentang perbandingan puncak difraksi Cu, CuO dan C/Cu diketahui puncak difraksi untuk Cu yaitu $2\theta = 44^\circ$, 50° , dan 74° . Pada gambar 4.1 dapat dilihat pola difraksi katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ dan pada tabel 4.1 dapat dilihat nilai 2θ untuk Cu pada katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ yaitu $2\theta = 50,4^\circ$, $74,4^\circ$. Pada difraktogram hasil XRD tidak ditemukan puncak khas tembaga oksida (CuO) yang menurut Husin, 2007 [38] puncak CuO yaitu $2\theta = 17,2^\circ$, $26,71^\circ$, dan $30,21^\circ$. Hal ini dapat menjelaskan bahwa pada katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃, seluruh CuO telah mengalami reduksi secara sempurna menjadi logam Cu. Sampel katalis belum menunjukkan puncak ZnBr₂, karena puncak difraksi Zn/Al₂O₄ yaitu $2\theta = 32^\circ$.

Dilihat dari pola difraksi dan tabel data 2θ dapat diduga bahwa dalam katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃, terdapat γ-Al₂O₃ yang tidak mengalami perubahan struktur setelah ditambahkan dengan Cu dan ZnBr₂.

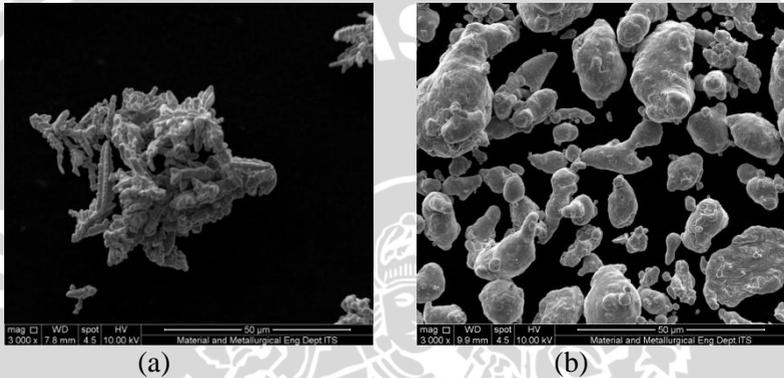
4.1.2 Analisis menggunakan SEM dan SEM-EDX

Analisis morfologi katalis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) bertujuan untuk mendapatkan gambar (*images*) struktur katalis pada tingkat mikro dengan resolusi yang cukup tinggi. Gambar yang didapatkan menunjukkan interaksi antara elektron dengan sampel yang kemudian ditransmisikan dan ditangkap oleh sebuah layar. Informasi yang diperoleh dari analisis ini adalah kristalinitas, keasaman kandungan logam dan porositas katalis.



Gambar 4.2 Profil *Image* SEM katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

SEM yang dihasilkan menunjukkan adanya agregat atau gumpalan-gumpalan dengan degradasi warna gelap terang. Degradasi warna gelap terang menunjukkan adanya perbedaan lapisan (layer), dimana degradasi terang menunjukkan keberadaan katalis yang lebih dekat, sedangkan degradasi gelap menunjukkan keberadaan katalis yang lebih jauh. Berikut disajikan gambar SEM Cu dan Zn standar pada gambar 4.3.

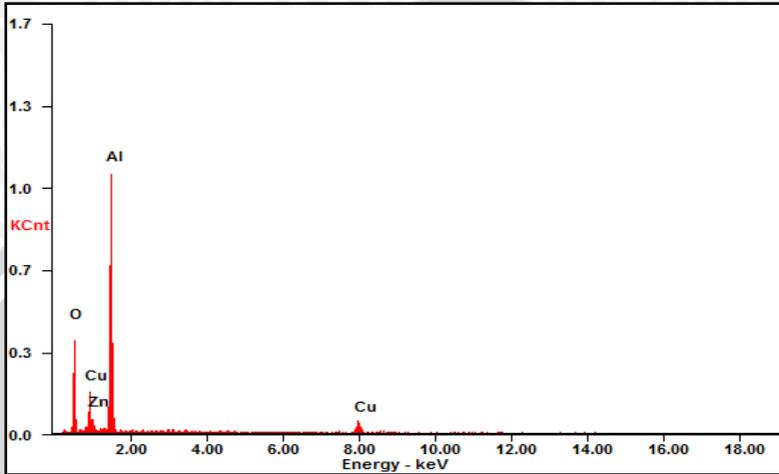


Gambar 4.3 Profil *Images* SEM

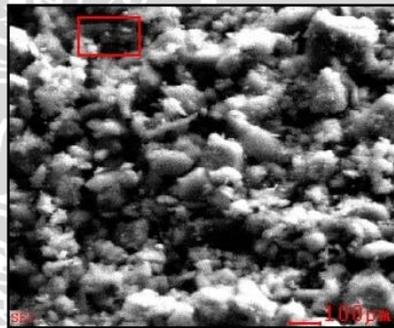
(a). Cu Standar

(b). Zn Standar

Jika profil *image* SEM SEM untuk katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada gambar 4.2 dibandingkan dengan profil *image* Cu dan Zn standar pada gambar 4.3 dapat dilihat adanya kemiripan / persamaan struktur, yaitu adanya agregat yang terpisah-pisah antara gelap dan terang. Hal ini menunjukkan bahwa Cu dan Zn telah terembankan dengan baik dalam lapisan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	36.35	52.37
<i>ZnL</i>	03.58	01.26
<i>AlK</i>	50.00	42.72
<i>CuK</i>	10.08	03.66
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



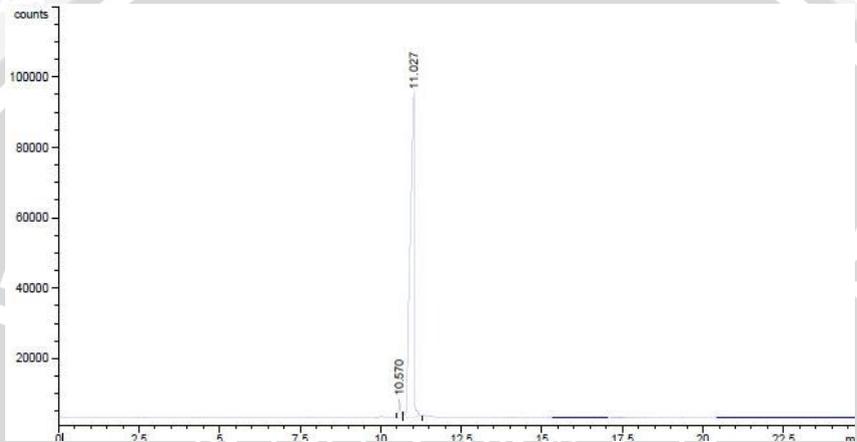
Gambar 4.4 Data hasil SEM-EDX

Pada gambar 4.4 dapat dilihat data hasil analisis SEM-EDX. Analisis dengan SEM-EDX dilakukan untuk mengetahui secara kuantitatif bahwa didalam katalis terdapat logam Cu yang terimpregnasi ke dalam katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dari data diatas dapat diketahui bahwa dalam katalis telah mengandung Cu yang terimpregnasi ke dalam katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dapat dilihat pula prosentase keberadaan dari tiap unsur dalam katalis.

4.2 Reaksi Katalitik Terhadap Sitronelal dengan Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sitronelal yang digunakan pada reaksi hidrogenasi katalitik ini adalah sitronelal sintetis (Merck). Untuk mengetahui intensitas sitronelal sintesis dilakukan analisis terhadap sitronelal menggunakan kromatografi gas seperti gambar 4.5.

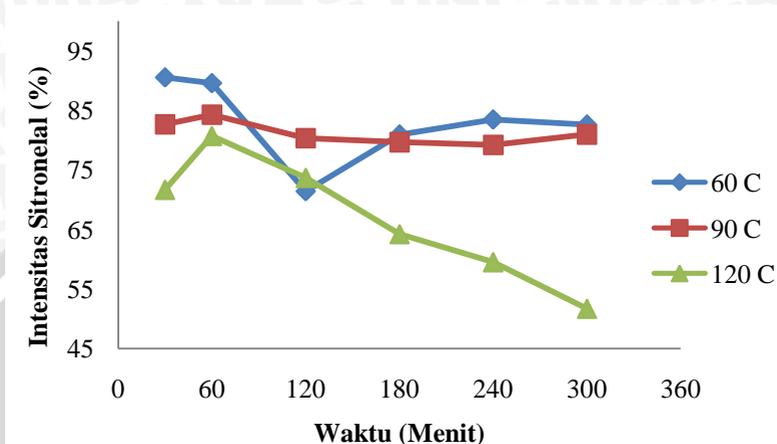


Gambar 4.5 Hasil kromatografi gas (KG) sitronelal sintetis

Hasil analisis kandungan sitronelal sintetis (Merck) dengan kromatografi gas (KG) diperoleh prosentase sitronelal sebesar 97%.

4.2.1 Uji aktivitas katalis pada reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal

Produk aktivitas katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap sitronelal dianalisis dengan menggunakan KG (Kromatografi Gas). Grafik hubungan antar intensitas (%) sitronelal pada berbagai temperatur dari waktu ke waktu disajikan dalam gambar 4.6.



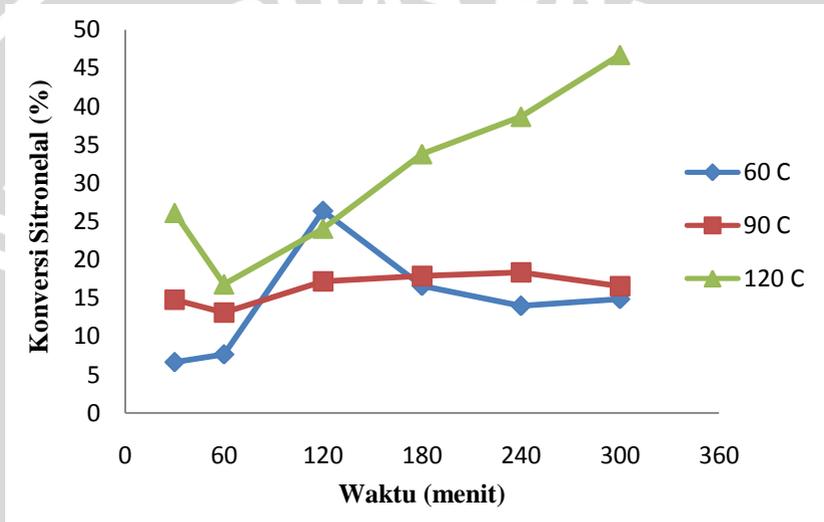
Gambar 4.6 Grafik hubungan waktu dan intensitas sitronelal

Gambar 4.6 menunjukkan adanya penurunan kuantitas (%) sitronelal dari waktu ke waktu untuk setiap temperatur. Hal tersebut mempunyai makna bahwa sebagian sitronelal dalam produk telah mengalami konversi menjadi senyawa lain. Pada temperatur 60 °C intensitas sitronelal naik setelah menit ke 120 dan kembali turun pada menit ke 240. Hal yang sama juga terjadi pada temperatur 90 °C, dimana intensitas sitronelal naik pada menit ke 30 dan 240. Naiknya intensitas sitronelal berdasarkan hasil analisis dengan KG diasumsikan bahwa di dalam campuran produk reaksi, beberapa puncak senyawa yang teridentifikasi pada keadaan sebelumnya telah menurun (hilang). Hilang atau menurunnya senyawa yang dimaksud menyebabkan prosentase kandungan sitronelal seolah-olah meningkat. Berdasarkan grafik penurunan intensitas sitronelal yang terus menerus seperti terlihat dalam gambar 4.6, diketahui bahwa temperatur 120 °C, sitronelal telah mengalami konversi secara berkala dari waktu ke waktu mulai menit ke 60 hingga menit ke 300. Pada menit ke 300 terlihat pada grafik memiliki titik terendah, hal itu menunjukkan pada menit ke 300 telah cukup banyak senyawa dalam sitronelal yang terkonversi menjadi senyawa lain.

Konversi (%) sitronelal menjadi senyawa lain dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\frac{\% \text{ sitronelal sintetis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}}{\% \text{ sitronelal sintetis}} \times 100 \%$$

Berdasarkan perhitungan dengan menggunakan rumus diatas, konversi sitronelal pada berbagai temperatur dari waktu ke waktu disajikan dalam gambar 4.7.



Gambar 4.7 Grafik hubungan waktu dan konversi sitronelal

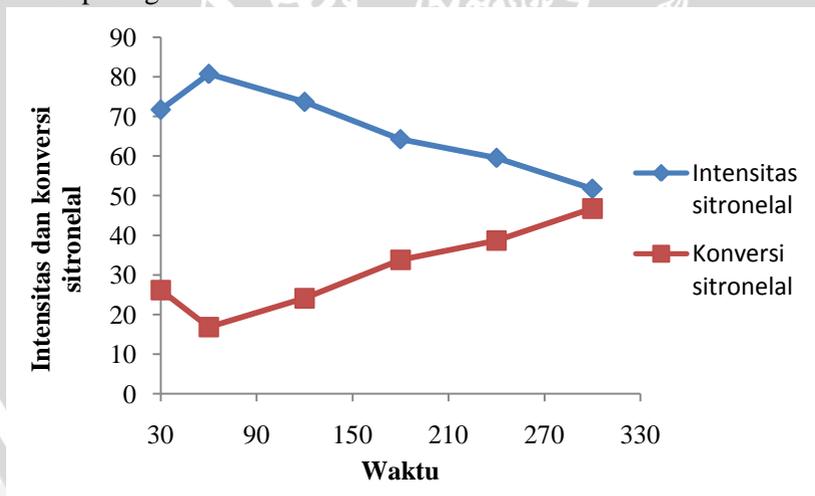
Gambar 4.7 menunjukkan adanya kenaikan konversi (%) sitronelal dari waktu ke waktu untuk setiap temperatur. Hal tersebut menunjukkan sebagian sitronelal dalam produk telah mengalami konversi menjadi senyawa lain. Pada temperatur 60 °C konversi sitronelal mengalami penurunan setelah menit ke 120 dan kembali mengalami peningkatan pada menit ke 240. Hal yang sama juga terjadi pada temperatur 90 °C, dimana konversi sitronelal turun pada menit ke 30 dan 240. Turunnya konversi sitronelal berdasarkan hasil analisis dengan KG diasumsikan bahwa di dalam campuran produk reaksi, beberapa puncak senyawa yang teridentifikasi pada keadaan sebelumnya telah menurun (hilang). Hilang atau menurunnya senyawa yang dimaksud menyebabkan prosentase kandungan

sitronelal seolah-olah meningkat dengan konversi yang makin menurun. Berdasarkan grafik, kenaikan konversi sitronelal yang terus menerus seperti terlihat dalam gambar 4.7, diketahui bahwa temperatur 120 °C, sitronelal telah mengalami konversi secara berkala dari waktu ke waktu mulai menit ke 60 hingga menit ke 300. Pada menit ke 300 terlihat pada grafik memiliki titik tertinggi, hal itu menunjukkan pada menit ke 300 telah cukup banyak senyawa dalam sitronelal yang terkonversi menjadi senyawa lain.

4.2.2 Pengaruh temperatur reaksi terhadap produk reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal dengan katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

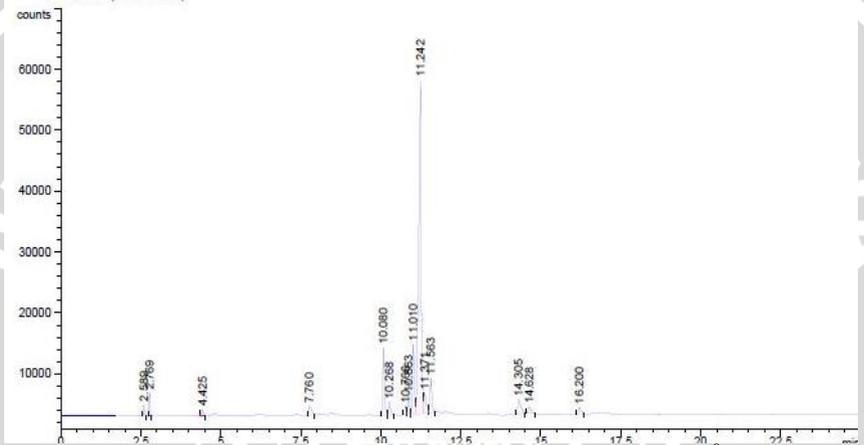
Hasil reaksi katalitik menggunakan katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃ dipengaruhi oleh temperatur yang digunakan saat reaksi katalitik berlangsung. Temperatur pada reaksi hidrogenasi katalitik ini memberikan energi untuk proses hidrogenasi agar menghasilkan produk yang lebih baik.

Berdasarkan grafik kuantitas sitronelal (gambar 4.6) dan grafik konversi sitronelal (gambar 4.7) dapat dilihat bahwa kuantitas (%) sitronelal berbanding terbalik dengan konversi sitronelal, dapat dilihat pada gambar 4.8.

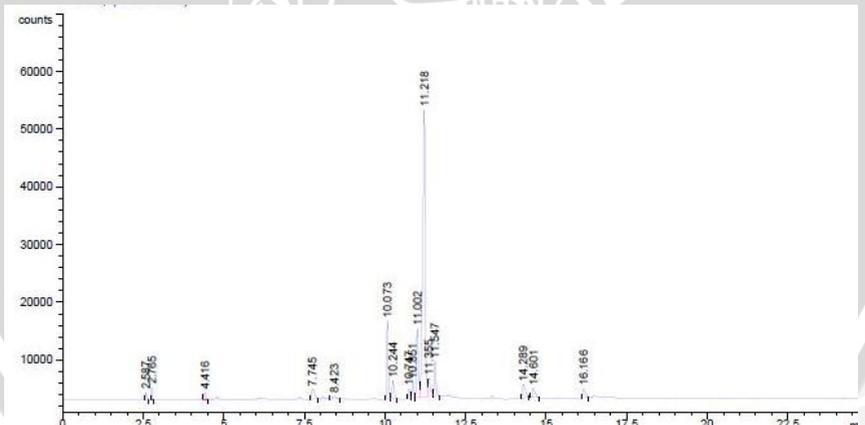


Gambar 4.8 Grafik hubungan intensitas dan konversi sitronelal dengan waktu

Kuantitas (%) sitronelal yang paling signifikan mengalami penurunan disebabkan karena adanya senyawa baru, sehingga konversi sitronelal mengalami peningkatan dari waktu ke waktu. Pada temperatur 120 °C energi minimum reaksi hidrogenasi katalitik telah terpenuhi, sehingga sitronelal dapat terkonversi dengan baik. Konversi sitronelal yang baik terlihat pada hasil analisis kromatografi gas (KG) pada menit ke 240 dan 300 disajikan pada gambar 4.9 dan gambar 4.10.



Gambar 4.9 Hasil analisis kromatografi gas pada T = 120 °C menit ke 240



Gambar 4.10 Hasil analisis kromatografi gas pada T = 120 °C menit ke 300

Adanya perbedaan puncak hasil kromatografi gas pada temperatur 120 °C pada menit ke 240 dan 300 disebabkan karena ada terjadi konversi sitronelal menjadi senyawa lain. Terjadi penambahan jumlah puncak pada menit ke 300 menunjukkan pada temperatur 120 °C merupakan temperatur terbaik untuk konversi sitronelal.

4.2.3 Pengaruh waktu reaksi terhadap produk reaksi hidrogenasi katalitik sitronelal dengan katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃

Waktu reaksi hidrogenasi katalitik mempengaruhi produk yang dihasilkan. Dari 3 variasi temperatur yang digunakan, temperatur 120 °C memiliki hasil konversi sitronelal tertinggi, dengan lama reaksi adalah 5 jam (menit ke 300). Hasil analisis kromatografi gas (KG) untuk hasil reaksi pada temperatur 120 °C menit ke 300 seperti yang disajikan pada gambar 4.10.

Dilakukan pengujian untuk memastikan perkiraan senyawa yang terbentuk. Analisis dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas spektra massa (KG-SM). Berikut disajikan data fragmentasi hasil spektra massa (SM).

t_r	Prosentase (%)	Fragmentasi	Perkiraan senyawa
10,747	1,24	41, 55, 69, 71, 84, 111, 121, 139, dan 154	Isopulegol
10,851	2,23	41, 55, 71, 95, 111, 121, dan 139	Oktenal
11,002	10,47	41, 55, 67, 71, 84, 111, 121, 136, dan 154	Isopulegol
11,218	51,69	41, 55, 69, 70, 95, 111, 121, 139, dan 154	Sitronelal
11,355	3,27	41, 43, 67, 93, 109, 121, dan 136	Isopulegol
11,547	4,36	41, 55, 69, 70, 97, 111, 112, 139, 140, dan 154	Menton
14,289	3,04	41, 59, 71, 97, 111, dan 127	Dimetil dekanol

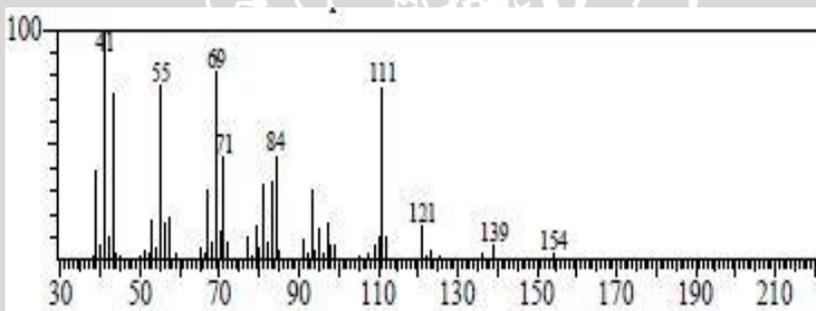
Tabel 4.2 Data fragmentasi dari spektra massa produk reaksi hidrogenasi katalitik pada temperatur 120 °C dengan lama reaksi 5 jam

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada tabel 4.2 dapat diketahui bahwa sitronelal memiliki kuantitas sebesar 51,69% yang mengalami penurunan dari sitronelal sintetis yang digunakan yaitu 97%. Produk *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan berdasarkan analisis MS adalah isopulegol dengan kuantitas produk sebesar 14,5% yang tersebar pada 3 waktu retensi (t_R). Terdapat produk lain yaitu oktenal, menton dan dimetil dekanol dengan kuantitas produk berturut-turut adalah 2,23% , 4,36% , dan 3,04%. Adanya produk lain selain isopulegol ini diperkirakan karena atmosfer gas H_2 saat reaksi berlangsung selama 5 jam belum mampu sepenuhnya menghasilkan produk isopulegol menjadi mentol yang diharapkan.

4.3 Selektivitas Produk *p*-Mentan-3-ol Hasil Reaksi Hidrogenasi Katalitik

Reaksi hidrogenasi katalitik terhadap sitronelal menggunakan bantuan katalis $Cu/ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ memperoleh hasil terbaik pada temperatur $120^\circ C$ dengan waktu reaksi 5 jam (gambar 4.10).

Produk *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan dari reaksi hidrogenasi katalitik dianalisis dengan spektra massa (SM) dan memperoleh fragmentasi yang disajikan pada gambar 4.12 dan terdapat 3 buah pola fragmentasi dengan waktu retensi (t_R) yaitu pada t_R 10,747 , 11,002 , dan 11,355 namun memiliki pola fragmentasi yang sama.



Gambar 4.11 Fragmentasi senyawa *p*-mentan-3-ol hasil reaksi hidrogenasi katalitik dengan t_R 11,002 menggunakan kromatografi gas spektra massa

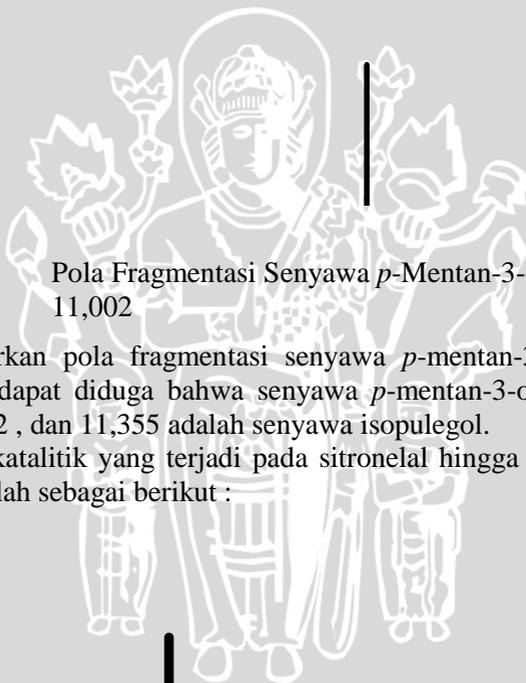
Pola fragmentasi senyawa *p*-mentan-3-ol disajikan pada gambar 4.12

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

Gambar 4.12 Pola Fragmentasi Senyawa *p*-Mentan-3-ol pada t_R 11,002

Berdasarkan pola fragmentasi senyawa *p*-mentan-3-ol pada gambar 4.12, dapat diduga bahwa senyawa *p*-mentan-3-ol pada t_R 10,747 , 11,002 , dan 11,355 adalah senyawa isopulegol.

Reaksi katalitik yang terjadi pada sitronelal hingga terbentuk isopulegol adalah sebagai berikut :

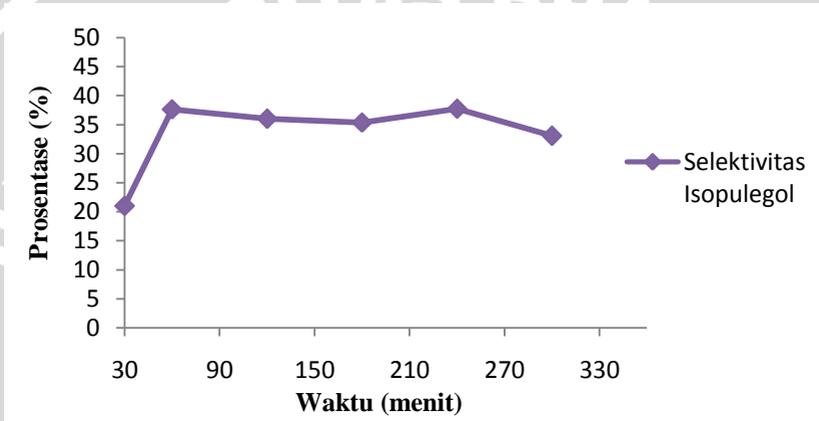


Gambar 4.13 Mekanisme reaksi sitronelal menjadi isopulegol

Senyawa isopulegol yang dihasilkan dapat diketahui selektivitasnya dengan perhitungan selektivitas isopulegol [4] :

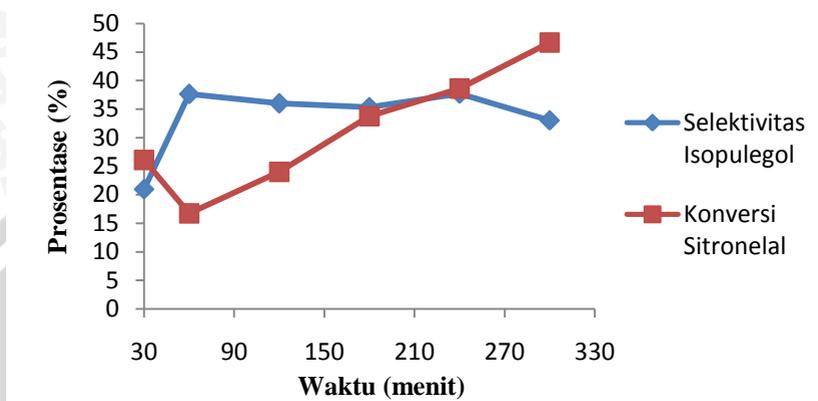
$$\frac{\% \text{ isopulegol}}{\% \text{ sitronelal sintetis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}} \times 100 \%$$

Hasil perhitungan diperoleh selektivitas isopulegol dari waktu ke waktu seperti disajikan pada gambar 4.14.



Gambar 4.14 Grafik hubungan waktu dengan selektivitas isopulegol

Nilai selektivitas isopulegol menunjukkan banyaknya isopulegol yang terbentuk dan masih terdapat senyawa lain yang terbentuk. Selektivitas isopulegol mengalami kenaikan cukup signifikan pada menit ke 30 ke 60, dan selektivitas terbaik (paling tinggi) adalah pada menit ke 240. Untuk mengetahui perbandingan selektivitas isopulegol dan konversi sitronelal, dapat dilihat pada gambar 4.15.



Gambar 4.15 Grafik hubungan waktu dengan selektivitas isopulegol dan konversi sitronelal

Dari grafik yang telah disajikan pada gambar 4.15, dapat diketahui bahwa konversi sitronelal tertinggi terdapat pada menit ke 300, sedangkan selektivitas isopulegol terdapat pada menit ke 240. Konversi sitronelal yang meningkat tidak selalu disertai dengan meningkatnya selektivitas isopulegol, hal ini dapat disebabkan karena lama waktu reaksi dapat memberikan kesempatan produk lain untuk terbentuk.

Adanya selektivitas isopulegol dari reaksi hidrogenasi katalitik menunjukkan aktivitas yang baik dari katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan. Katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat bekerja dengan baik dalam kondisi atmosfer gas H_2 pada temperatur 120°C , untuk menghasilkan koversi sitronelal tertinggi membutuhkan lama reaksi 5 jam dan untuk memperoleh selektivitas isopulegol tertinggi dengan lama reaksi 4 jam.

Menurut persamaan yang digunakan untuk menghitung selektivitas isopulegol, dapat diketahui selektivitas senyawa lain yang dihasilkan dari reaksi katalitik pada kondisi terbaik yaitu pada temperatur 120°C dengan lama reaksi 4 jam. Selektivitas oktenal sebesar 6,34% , menton sebesar 11,41% dan dimetil dekanol sebesar 8,6% , hal ini dapat menunjukkan selektivitas senyawa lain tidak sebesar selektivitas isopulegol yaitu 37,75%. Dari hasil tersebut

diketahui bahwa katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki aktivitas yang baik untuk memperoleh selektivitas isopulegol yang tinggi.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian reaksi hidrogenasi katalik terhadap sitronelal menggunakan katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dapat diambil kesimpulan bahwa, katalis $\text{Cu/ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki aktivitas yang cukup baik dalam reaksi hidrogenasi katalitik untuk memperoleh konversi sitronelal terbesar dengan kondisi atmosfer gas H_2 selama 5 jam (menit ke 300) pada temperatur reaksi 120°C dan untuk memperoleh selektivitas *p*-mentan-3-ol tertinggi adalah pada menit ke 240. Produk *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan berupa senyawa isopulegol dengan selektivitas terbesar pada menit ke 240 yaitu 37,75%. Senyawa lain yang dihasilkan adalah oktenal, menton dan dimetil dekanol dengan kuantitas produk berturut – turut adalah 2,23% , 4,36% , dan 3,04%. Dari produk reaksi yang diperoleh belum terbentuk produk hidrogenasi yaitu mentol. Hal ini dikarenakan atmosfer gas H_2 belum mencapai energi aktivasi hidrogenasi.

5.2 Saran

Perlu dilakukan kajian lebih lanjut untuk memisahkan produk senyawa isopulegol dengan produk senyawa lain yang dihasilkan. Reaksi hidrogenasi perlu dilakukan dengan aliran gas H_2 secara terus menerus.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sastrohamidjojo, H., 1981, **Study of Some Indonesian Essential Oil**, *Disertasi*, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [2] Balu, A. M., Juan, M. C., Rafael, L., Antonio, A. R., 2010, **One-Step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation / Hydrogenation of Citronellal to Menthols Using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials**, *Journal of Organic Biomol Chemistry*, 8, 2845–2849, Spanyol.
- [3] Hutait, S., Singh, V., dan Batra, S., 2010, **Facile synthesis of Dihydroquinoline-fused-Canthines via Intramolecular Aza-Diels-Alder Reaction**, *European Journal of Organic Chemistry*, 32, 2010, 6269-6276, India.
- [4] Iftitah, E.D., 2011, **Kajian Reaksi dan Hidrogenasi (R)-(+)-Sitronelal Menggunakan Katalis Berbasis $ZnBr_2/\gamma-Al_2O_3$ dan $Ni/\gamma-Al_2O_3$** , *Disertasi*, Program Studi S3 Ilmu Kimia, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [5] Yaqing, C., Xiaonian, L., Huazhang, L., 2006, **Preparation Of Copper-Based Catalysts For Methanol Synthesis By Acid-Alkali-Based Alternate Precipitation Method**, *Chinese Journal Of Catalysis*, 27, 3, 210-216, China.
- [6] Angasa, E., Ghufira, Yudha, S.P., Ratnawati, D., Serarety, K., dan Abert, 2013, **Preparasi Ion Cu yang Didukung Oleh $ZnAl_2O_4$** , *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, Lampung.
- [7] Marsih, I.N., Firmansyah, D.A., Onggo, D., dan Makertihartha, I.G.B.N., 2006, **Sintesis Hidrogen dari Metanol dengan Katalis $Cu/ZnO/Al_2O_3$** , *Jurnal Kimia Indonesia*, No. 1, Vol. 1, 13-16, Bandung.

- [8] Ozawa, M., Kimura, M., 1990, **Effect of Cerium Addition On The Thermal Stability of Gamma Alumina Support**, *Journal of Material Sciences Letter*, 9, 1990, 291-293, Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Jepang.
- [9] Sastrohamidjojo, H., 2002, **Kimia Minyak Atsiri**, Buku Ajar, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [10] Leonardao, E.J., Botteselle, G.V., Azambuja, F., Perin, G., and Jacob, G., 2007, **Citronellal As Key Compound In Organic Synthesis**, *Tetrahedron*, 63, 6671-6713.
- [11] Handayani, D.S., Anwar, C., dan Respati, 2004, **Reaksi Siklisasi Sitronelal Dengan Katalis Polieugenol Tanpa Media Dan Dengan Media Benzena**, *Alchemi ISSN*, No.1, Vol. 3, 1412-4092.
- [12] Pybus, D., Sell, C., Eds., 1999, **The Chemistry Of Fragrance**, *The Royal Society of Chemistry*.
- [13] Nurisman, 2009, **Sintesa Mentol Dari Sitronelal Dalam Proses Satu Tahap dengan Katalis Dwifungsi**, Fakultas Teknik IPB, Bogor.
- [14] Milone, C., Gangemi, C., Ingoglia, R., Neri, G., and Galvagno, S., 1999, **Role Of The Support In The Hydrogenation Of Citronellal On Ruthenium Catalyst**, *Applied Catalyst A : General*, 184, 89-94.
- [15] Luque, R., Balu, A.M., Campelo, J.M., and Romero, A.A., 2010, **One-Step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/Hydrogenation Of Citronellal To Menthols Using Supported Nanoparticles On Mesoporous Materials**, *The Royal Society of Chemistry*.

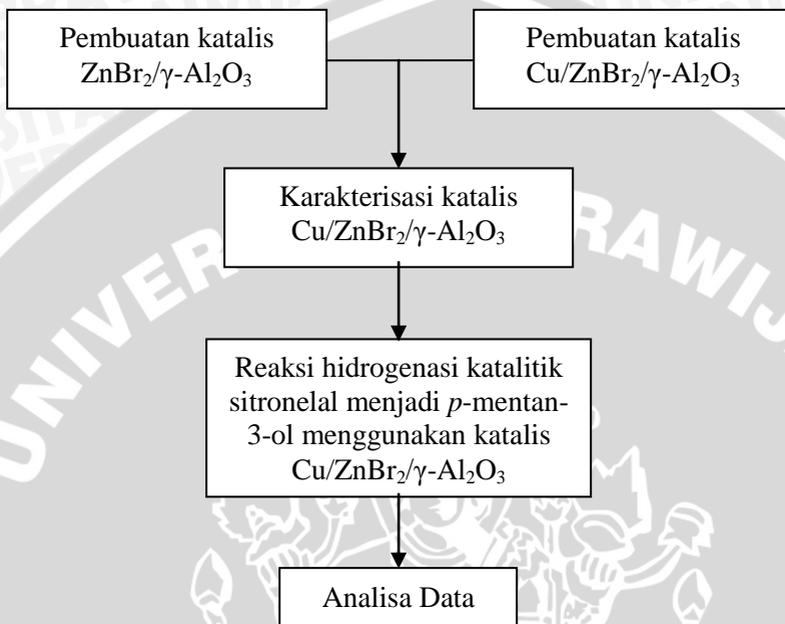
- [16] Milone, C., Perri, A., Pistone, A., Neri, G., and Galvagno, S., 2000, **Selective One Step Synthesis Of (-)-Menthol From (+)- Citronellal On Ru Support On Modified SiO₂**, *Applied Catalyst A : General*, 199, 239-244.
- [17] Johnstone, R.A.W., Wilby, A.H., and Entwistle, I.D., 1985, **Heterogenous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation To Other Method For Reduction Of Organic Compound**, *Chemical Review*, 85, 129-170.
- [18] Bruckner, R., 2008, **Advance Organic Chemistry : Reaction Mechanism**, Elsevier, India.
- [19] Mertens, P., Verpoort, F., Parvulescu, A.N., and De Vos, D., 2006, **Pt/H Beta Zeolit As Productive Bifunctional Catalyst For One-Step Citronellal-To-Menthol Conversion**, *K. Catal.*, 243-7.
- [20] Ravasio, N., Zaccheria, F., Fusi, A., and Psaro, R., 2006, **One Pot Selective Hydrogenation And Dynamic Kinetic Resolution Over Cu/Al₂O₃ : A Way To (-)-Menthol Starting From Low Value Mint Oils**, *Applied Catalyst A : General*, 315, 114 – 119.
- [21] Alonso, D.M., Granados, M.L., Marisca, R., Dauhal, A., 2009, **Surface Chemical Promotion Of Ca Oxide Catalyst In Biodiesel Production Reaction By The Addition Of Monoglycerides, Diglycerides and Glycerol**, *Journal Catalyst*, 276 : 229-236.
- [22] Husin, H., 2012, **Katalis Bimetal Cu-Cr/diatomea Untuk Hidrogenasi Minyak Sawit**, *Jurnal Teknologi dan Industri Pertanian Indonesia*, No. 2, Vol. 4.
- [23] Trueba, M., and Trassati, S.P., 2005, **γ-Alumina as a Support for Catalyst: A Review of Fundamental Aspect**, *Jurnal Inorganic Chemistry*, 3393-3403.

- [24] Adilina, I.B., Tasrif, Laksmono, J.A., and Agustian, E., 2000, **One-Step Synthesis Menthol From Citronellal : Application Of Citronellal Oil**, *Jurnal Teknik Pertanian*, No. 3, Vol. 17, 69 – 73.
- [25] Ravasio, N., Poli, N., Psaro, R., Saba, M., dan Zaccharia, F., 2000, **Bifunctional Cooper Catalyst, Part II*, Stereoselective Synthesis Of (-)-Menthol Starting From (+)-Citronellal**, *Topic in Catalyst*, No. 13, 195-199.
- [26] Siswoyo, R., 2009, **Kimia Organik**, Kimia FMIPA Universitas Indonesia, Jakarta.
- [27] Egerton, R.F., 1993, **Physical Principal of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**, Springer, Canada.
- [28] Lee, R.E., 1993, **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**, Prentice-Hall, New-Jersey.
- [29] Gauglitz, G. and T. Vo-Dinh, 2003, **Handbook of Spectroscopy**, Vol 1, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [30] Warren, E., 1969. **X-Ray Diffraction** , Addittion-wesley pub: Messachssetfs.
- [31] Koning, A.W., Hochmuth, D.H., 2004, **Enantioselective Gas Chromatography in Flavor and Fragrance Analysis : Strategies for the Identification of Know and Unknow Plant Volatiles**, *Journal of Chromatograohic Science*, Vol. 42.
- [32] Vivek, S., Nisha, S., Harbans, S., Devendra, S. K., Bikram, S., and Raghbir, G. C., 2009, **Comparative Account on GC-MS Analysis of *Mentha arvensis* L. ‘Corn Mint’ From Three Different Location of North India**, *International Journal of Drug Development and Research*, vol. 1, no. 1, hal. 1–9.

- [33] Kabuba, J.T., 2009, **Steam Extraction of Essentials Oils : Investigation of Process Parameter**, *Disertasi*, Departement of Chemical Engineering Technology, University Of Johannesburg, South Africa.
- [34] Gritter, R.J., Bobbitt, J.M., dan Schwarting, A. E., 1991, **Pengantar Kromatografi**, Intitut Teknologi Bandung, Bandung.
- [35] Silverstein, R.M., Francis X.W. dan David J.K., 2005, **Spectometric Identification of Organic Compound**, 7th edition, John Willey & Sons Inc., USA.
- [36] Abdullah, M., Khairurrijal, A.R. Maruly, Lihierlinah, dan M. Sanny, 2008, **Sintesis dan Pengujian Katalis Nanokristalin Cu/ZnO/Al₂O₃ Dengan Metode Pemanasan Dalam Larutan Polimer Untuk Aplikasi Konversi Metanol Menjadi Hidrogen**, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, No.1, Vol.1.
- [37] Athanassiou, E.K., R.N. Grass, and W.J. Stark, 2006, **Large-Scale Production of Carbon Coated Copper Nanoparticles for Sensor Applications**, *Institute of Physics Publishing Nanotechnology*, No. 17, 1668-1673.
- [38] Husin, H., L. Mairiza, dan Zuhra, 2007, **Oksidasi Parsial Metana Menjadi Metanol dan Formaldehida Menggunakan Katalis CuMo₃/SiO₂ : Pengaruh Rasio Cu:Mo, Temperatur Reaksi dan Waktu Tunggal**, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, No. 1, Vol. 6, hal 21-27.

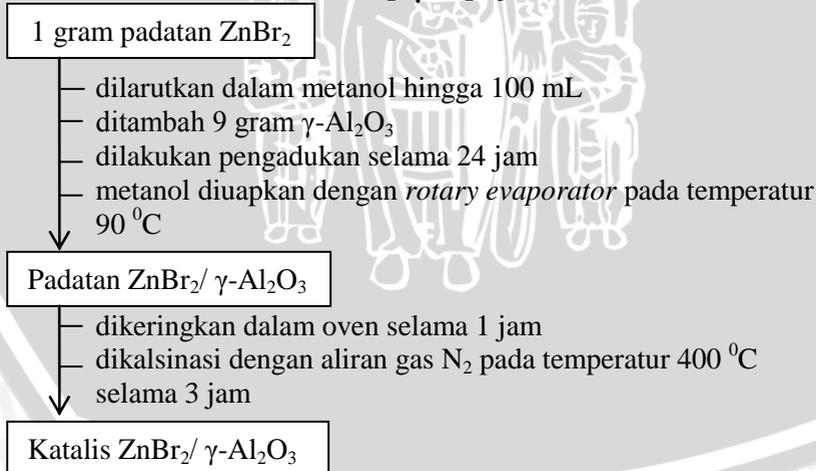
Lampiran

A. Tahapan Penelitian

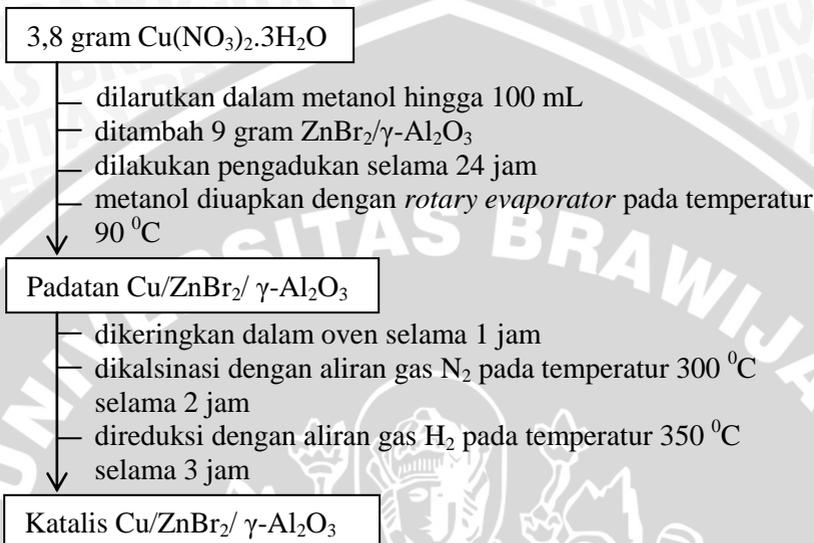


B. Diagram Alir Skema Kerja

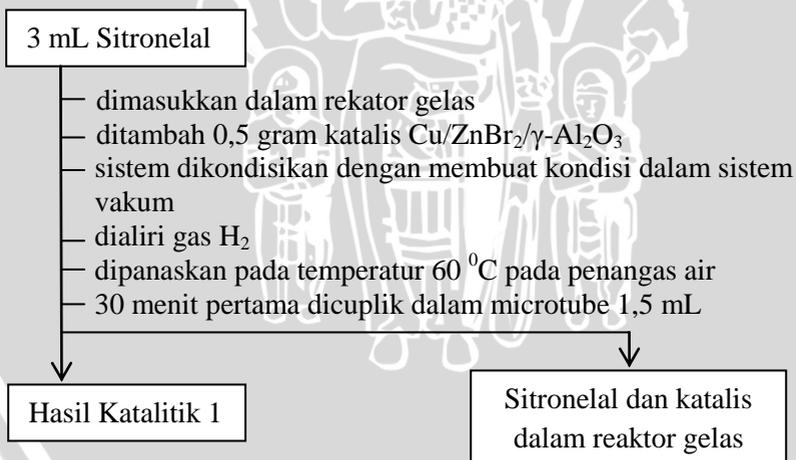
B.1 Pembuatan katalis ZnBr₂/γ-Al₂O₃



B.2 Pembuatan katalis Cu/ ZnBr₂/ γ-Al₂O₃



B.3 Reaksi katalitik hidrogenasi sitronelal menjadi p-Menthan-3-ol menggunakan katalis Cu/ZnBr₂/γ-Al₂O₃



Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

- sistem dikondisikan dengan membuat kondisi dalam sistem vakum
- dialiri gas H_2
- dipanaskan pada temperatur $60\text{ }^{\circ}C$ pada penangas air
- menit ke 60 dicuplik dalam microtube 1,5 mL

Hasil Katalitik 2

Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

- sistem dikondisikan dengan membuat kondisi dalam sistem vakum
- dialiri gas H_2
- dipanaskan pada temperatur $60\text{ }^{\circ}C$ pada penangas air
- menit ke 120 dicuplik dalam microtube 1,5 mL

Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

- sistem dikondisikan dengan membuat kondisi dalam sistem vakum
- dialiri gas H_2
- dipanaskan pada temperatur $60\text{ }^{\circ}C$ pada penangas air
- menit ke 180 dicuplik dalam microtube 1,5 mL

Hasil Katalitik 4

Hasil Katalitik 3

Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

- sistem dikondisikan dengan membuat kondisi dalam sistem vakum
- dialiri gas H_2
- dipanaskan pada temperatur $60\text{ }^{\circ}C$ pada penangas air
- menit ke 60 dicuplik dalam microtube 1,5 mL

Hasil Katalitik 5

Sitronelal dan katalis dalam reaktor gelas

- sistem dikondisikan dengan membuat kondisi dalam sistem vakum
- dialiri gas H_2
- dipanaskan pada temperatur $60\text{ }^{\circ}C$ pada penangas air
- menit ke 120 dicuplik dalam microtube 1,5 mL

Hasil Katalitik 6

C. Perhitungan

C.1 Perhitungan pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% sebanyak 10 gram

$$\begin{aligned}\text{Massa ZnBr}_2 &= 10\% \times \text{massa ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ &= \frac{10}{100} \times 10 \text{ gram} \\ &= 1 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 &= \text{Massa ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Massa ZnBr}_2 \\ &= 10 \text{ gram} - 1 \text{ gram} \\ &= 9 \text{ gram}\end{aligned}$$

Dengan menggunakan hasil perhitungan diatas, padatan ZnBr_2 ditimbang sebanyak 1 gram dan padatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ditimbang sebanyak 10 gram, kemudian dilakukan pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sesuai prosedur.

C.2 Perhitungan pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10% sebanyak 10 gram dari bahan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned}\text{Massa Cu} &= 10\% \text{ massa Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ &= \frac{10}{100} \times 10 \text{ gram} \\ &= 1 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 &= \text{Massa ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{Massa Cu} \\ &= 10 \text{ gram} - 1 \text{ gram} \\ &= 9 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{array}{r} \text{Ar Cu} \qquad \qquad \qquad \text{massa Cu} \\ \hline \text{Mr Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \quad \text{massa Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \\ 63,55 \text{ gram/mol} \qquad \qquad \qquad 1 \text{ gram} \\ \hline 241,55 \text{ gram/mol} \quad \text{massa Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

$$\text{massa Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 3,8 \text{ gram}$$

Dengan menggunakan hasil perhitungan diatas, padatan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ditimbang sebanyak 3,8 gram dan katalis $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ditimbang sebanyak 9 gram, kemudian dilakukan pembuatan katalis $\text{Cu}/\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sesuai prosedur.

D. Data Hasil Peneitian

D.1 Prosentase (%) yield sitronelal

Dari hasil kromatografi gas (KG) diperoleh beberapa puncak dengan waktu retensi (t_R) yang berbeda beda. Pada waktu retensi (t_R) yang mendekati pada setiap pembacaan, didapatkan yield terbesar yang diduga adalah sitronelal. Berikut adalah data prosentase yield sitronelal pada setiap pembacaan KG di setiap larutan uji (sampel hasil rekasi katalitik) :

Tabel D.1 Data Prosentase (%) yield sitronelal

t (menit)	% sitronelal		
	60 °C	90 °C	120 °C
30	90,55	82,652	71,664
60	89,57	84,287	80,718
120	71,43	80,327	73,67
180	80,9	79,659	64,236
240	83,45	79,197	59,518
300	82,57	80,947	51,693

Dari tabel diatas dapat ditentukan grafik hubungan antara waktu reaksi katalitik dan prosentase sitronelal yang terkandung dalam larutan uji (produk hasil reaksi).

D.2 Konversi (%) sitronelal

Berdasarkan hasil perhitungan konversi (%) sitronelal menggunakan rumus :

$$\frac{\% \text{ sitronelal sintetis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}}{\% \text{ sitronelal sintetis}} \times 100 \%$$

Didapatkan hasil sebagai berikut :

Tabel D.2 Hasil perhitungan konversi sitronelal

t (menit)	Konversi sitronelal		
	60 °C	90 °C	120 °C
30	6,65%	14,79%	26,12%
60	7,66%	13,11%	16,79%
120	26,36%	17,19%	24,05%
180	16,60%	17,88%	33,78%
240	13,97%	18,35%	38,64%
300	14,88%	16,55%	46,71%

Dari tabel diatas dapat ditentukan grafik hubungan antara waktu reaksi katalitik dan prosentase konversi sitronelal yang menunjukkan banyaknya sitronelal yang terkonversi menjadi senyawa lain.

D.3 Prosentase Selektivitas Isopulegol

Berdasarkan profil spektra massa yang didapatkan, dapat dihitung selektivitas isopulegol pada temperatur 120 °C menggunakan rumus :

$$\frac{\% \text{ isopulegol}}{\% \text{ sitronelal sintetis} - \% \text{ sitronelal terbaca KG}} \times 100 \%$$

Hasil slektivitas isopulegol yang diperoleh disajikan pada tabel D.3.

Tabel D.3 Hasil Perhitungan Selektivitas Isopulegol

t (menit)	intensitas isopulegol	selektivitas isopulegol
30	5,32%	21,00%
60	6,13%	37,65%
120	8,4%	36,01%
180	11,59%	35,37%
240	14,15%	37,75%
300	14,98%	33,06%

Tabel D.4 Hasil Perhitungan Selektivitas Senyawa Lain Hasil Reaksi

t (menit)	intensitas	selektivitas
240	2,377%	6,34%
240	4,277%	11,41%
240	3,222%	8,60%

