



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**MODIFIKASI KATALITIK EUGENOL MENGGUNAKAN KATALIS  
SUPERBASA Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**TESIS**

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar magister sains

**HERY SUTANTO  
1006787016**


**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI ILMU KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Hery Sutanto

NPM : 1006787016

Tanda Tangan : 

Tanggal : 10 Juli 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :  
Nama : Hery Sutanto  
NPM : 1006787016  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Judul Tesis : Modifikasi Katalitik Eugenol Menggunakan  
Katalis Superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Untuk diseminarkan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo (.....)  
Pembimbing II : Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana (.....)  
Penguji : Prof. Dr. Soleh Kosela (.....)  
Penguji : Dr. Endang Saepudin (.....)  
Penguji : Dr. Yuni K. Krisnandi, S.Si., M.Sc. (.....)

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : 10 Juli 2012

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan thesis dengan judul **“Modifikasi Katalitik Eugenol Menggunakan Katalis Superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Sains Program Studi Ilmu Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo dan Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
2. Swiss German University yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk melanjutkan studi di Universitas Indonesia;
3. Mamah, Bapak, Ari, Dita, Egi, Andi, Rere, Om Jerry dan terutama istri tercinta Entin Kartini yang telah memberikan segala doa dan dukungan;
4. Tabligh Permana S.Si, Irvan Kartawiria M.Sc., Dr. rer. nat. Filiana Santoso, Agung Margiyanto SPd, Paulus Gunawan MM., Dr. rer. nat. Maruli Pandjaitan, Nani Pasaribu MSi., Dr. M. Fathony, para mahasiswa, dan seluruh keluarga besar Life Sciences Faculty-Swiss German University.
5. Rekan Kimia Hayati S2 UI 2010: Dila, Fanny, Winda, Heroniyati, Dini, Yonaniko, Habibah.
6. Rekan SGU: Ridwan, Aulia, Angga, Saif, Dian, Mita, Badari, Elisabeth.
7. Rekan Kimia LIPI: Anis, Ana, Nita, Witta, Rusmana, Doan, serta semua pihak yang telah membantu penelitian ini baik langsung maupun tidak langsung.

Semoga Allah SWT memberikan imbalan atas bantuan yang diberikan. Menyadari bahwa banyak kekurangan dalam penulisan tesis ini, penulis mengharapkan kritik dan saran agar tesis ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Hery Sutanto



HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertandatangan dibawah ini:

Nama : Hery Sutanto  
NPM : 1006787016  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Departemen : Ilmu Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis Karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty Free Right) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**Modifikasi Katalitik Eugenol Menggunakan Katalis Superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Dengan pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 10 Juli 2012

Yang menyatakan



(Hery Sutanto)

## ABSTRAK

Salah satu cara untuk meningkatkan nilai ekonomi dari eugenol yang berasal dari minyak cengkeh adalah dengan mengolahnya menjadi senyawa turunannya seperti isoeugenol. Eugenol [2-metoksi-4-(2-propenil)fenol] dapat diisomerisasi menjadi [2-metoksi-4-(1-propenil)fenol] atau isoeugenol, dimana ikatan rangkap pada gugus alkenil bermigrasi ke posisi yang berkonjugasi dengan ikatan rangkap pada cincin benzene.

Reaksi isomerisasi eugenol umumnya dilakukan pada suhu tinggi dengan menggunakan katalis homogen basa kuat atau logam transisi. Katalis jenis ini memiliki beberapa kekurangan seperti suhu reaksi yang terlalu tinggi dan limbah logam transisi yang tidak ramah lingkungan selain juga sifat fisik katalis yang homogen akan membutuhkan proses tambahan yaitu pemisahan katalis.

Penelitian ini mencakup sintesis katalis heterogen superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karakterisasinya. Selanjutnya katalis tersebut digunakan dalam reaksi isomerisasi migrasi ikatan rangkap dari eugenol menjadi isoeugenol dalam suhu ruang.

Isomerisasi eugenol menggunakan katalis Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan produk isoeugenol dan dehidrodieugenol masing-masing sebanyak 14,3% dan 50,6%. Disaat yang bersamaan dengan reaksi isomerisasi, terjadi juga reaksi dimerisasi melalui mekanisme radikal sehingga berlangsung kompetisi antara kedua reaksi tersebut.

## ABSTRACT

Conversion of eugenol to its derivative isoeugenol is an alternative to enhance economical value of clove oil. Eugenol [2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol] isomerized to its corresponding alkoxy-alkenylbenzene, isoeugenol [2-methoxy-4-(1-propenyl)phenol] where the double bond from the alkenyl group migrates to the position conjugated with the benzene ring.

Isomerization of eugenol is generally carried out in a homogeneous medium using strong bases or transitional metals in a relatively high temperature. This type of catalyst has some weaknesses such as product separation, environmental issue regarding heavy metals, and high temperature.

A heterogeneous superbase catalyst Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was synthesized using  $\gamma$ -alumina made from aluminum scrap from industrial waste. The catalyst was applied in the double bond migration isomerization of eugenol to isoeugenol in a room temperature.

Isoeugenol and dehydrodieugenol were formed 14.3% and 50.6% respectively as the main products of isomerization of eugenol using catalyst Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dimerization of eugenol occurs at the same time competitively with the generation of isoeugenol. The dimerization of eugenol proven by H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectra is an evidence that superbase catalyst may act as an oxidizing agent for eugenol continued by radical mechanism.

## DAFTAR ISI

Halaman Judul	i
Halaman Pernyataan Orisinalitas	iii
Lembar Pengesahan	iv
Kata Pengantar	v
Halaman Pernyataan Persetujuan Publikasi	vi
Abstrak	vii
Abstract	viii
Daftar Isi	ix
Daftar Gambar	xii
Daftar Tabel	xiii
Bab I Pendahuluan	1
1.1 Latar belakang	1
1.2 Isomerisasi eugenol	2
1.3 Katalis superbasa heterogen Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
1.4 Tujuan penelitian	5
1.5 Manfaat penelitian	5
1.6 Ruang lingkup penelitian	5
1.7 Hipotesis	6
Bab II Tunjauan Pustaka	7
2.1 Katalis	7
2.1.1 Katalis heterogen	9
2.1.2 Struktur permukaan katalis	11
2.2 Aluminium scrap (Al-scrap)	12
2.3 Alumina	13
2.3.1 Alumina aktif	15
2.3.2 Pembuatan alumina	16
2.3.3 Struktur $\gamma$ -alumina	17
2.4 Minyak cengkeh	18
2.5 Eugenol	19
2.6 Isoeugenol	21
2.7 Isomerisasi eugenol	22



2.8	Katalis heterogen superbasa	24
2.9	Katalis heterogen superbasa Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
2.10	Karakterisasi katalis	26
2.10.1	Difraksi sinar – X	26
2.10.2	Kromatografi Cair Spektrum Massa (LCMS)	28
2.10.3	Kebasaan permukaan katalis	29
Bab III	Metode Penelitian	31
3.1	Alat dan bahan	31
3.1.1	Alat	31
3.1.2	Bahan kimia	31
3.2	Eksperimen	32
3.3	Pembuatan $\gamma$ -alumina	32
3.4	Pembuatan katalis superbasa	33
3.5	Karakterisasi basa solid	34
3.5.1	Kebasaan Hammett	34
3.5.2	Profil XRD	34
3.6	Prosedur reaksi isomerisasi eugenol	35
3.7	Karakterisasi produk isoeugenol	36
3.8	Diagram alir penelitian	36
Bab IV	Hasil dan pembahasan	37
4.1	Pembuatan gamma-alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	37
4.2	Pembuatan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40
4.3	Uji pendahuluan : Isomerisasi metileugenol menjadi metiliseugenol	45
4.4	Reaksi isomerisasi eugenol	49
Bab V	Kesimpulan dan saran	60
5.1	Kesimpulan	60
5.2	Saran	61
	Daftar Pustaka	62
	Lampiran	65

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol	3
Gambar 2.1	Pebedaan energy aktivasi dengan tanpa katalis	8
Gambar 2.2	Proses katalitik dalam rongga katalis	10
Gambar 2.3	Aluminium scrap	12
Gambar 2.4	Skema produk-produk proses bayer	13
Gambar 2.5	Diagram pembentukan alumina	17
Gambar 2.6	Struktur Alumina	17
Gambar 2.7	Sifat amfoter permukaan alumina	18
Gambar 2.8	Struktur eugenol	19
Gambar 2.9	Cengkeh	20
Gambar 2.10	Struktur isoeugenol	21
Gambar 2.11	Skema hamburan sinar – X	27
Gambar 2.12	Bagian alat dari ESI-MS	29
Gambar 2.13	Permukaan alumina pada penambahan NaOH dan logam natrium	30
Gambar 3.1	3.1.1 Isomerisasi 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene menjadi 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene	35
Gambar	3.1.2 Isomerisasi 2,3-dimethyl-1-butene menjadi 2,3-dimethyl-2-butene	35
Gambar	3.1.3 Isomerisasi senyawa safrol menjadi isosafrol	36
Gambar 3.2	Diagram alir penelitian	36
Gambar 4.1	Endapan putih Al(OH) <sub>3</sub>	37
Gambar 4.2	Distribusi Al <sup>3+</sup> dengan adanya perubahan pH	38
Gambar 4.3	Difraktogram $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
Gambar 4.4	4.4.a Awal pencampuran $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaOH, dan Na	41

Gambar	4.4.b	Campuran $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaOH, dan Na diakhir reaksi	41
Gambar	4.5	Difaktrogram katalis Na/NaOH/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hasil sintesis	42
Gambar	4.6	Perubahan warna pada permukaan katalis dengan indikator TFM	44
Gambar	4.7	Hasil KLT reaksi isomerisasi metileugenol	45
Gambar	4.8	4.8.a Kromatogram LC hasil reaksi metileugenol dengan superbasa	46
Gambar		4.8.b Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 3,3	47
Gambar	4.9	Isomerisasi metileugenol menjadi metilisoegenol	47
Gambar	4.10	Mekanisme reaksi isomerisasi metileugenol	48
Gambar	4.11	Kromatogram LC hasil reaksi eugenol dengan superbasa	49
Gambar		4.11.a Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 1,9	50
Gambar		4.11.b Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 2,8	50
Gambar		4.11.c Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 3,4	51
Gambar	4.12	Produk reaksi isomerisasi eugenol	52
Gambar	4.13	Spektrum H-NMR hasil reaksi katalisasi	53
Gambar	4.14	Spektrum <sup>13</sup> C-NMR hasil reaksi katalisasi	54
Gambar	4.15	4.15.a Prediksi struktur dimer eugenol hasil reaksi	56
Gambar		4.15.b Prediksi struktur eugenol standar	57
Gambar	4.16	Pembentukan radikal pada permukaan alumina	57
Gambar		4.16.a Mekanisme resonansi radikal bebas pada tahap propagansi (Fessenden dan Fessenden, 1986)	58
Gambar		4.16.b Mekanisme radikal bebas tahap terminasi	58

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Contoh reaksi katalisis dan katalis yang umum digunakan	11
Tabel 2.2	Kandungan eugenol dalam minyak cengkeh	18
Tabel 2.3	Jenis-jenis padatan superbasa	24
Tabel 3.1	Perubahan warna indikator hammet pada permukaan katalis	34
Tabel 4.1	Data difraksi sinar-X $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hasil sintesis dengan standar ICDD	40
Tabel 4.2	Data difraksi sinar-X $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hasil sintesis dengan standar Nagase et al.	43
Tabel 4.3	Pegeseran kimia H-NMR eugenol, hasil reaksi, dan referensi dimer eugenol	55
Tabel 4.4	Pegeseran kimia C-NMR eugenol, hasil reaksi, dan referensi dimer eugenol	56

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar belakang

Minyak cengkeh merupakan salah satu komoditas ekspor Indonesia yang dapat dihasilkan dari penyulingan bunga, daun dan tangkai pohon cengkeh. Indonesia merupakan salah satu penghasil minyak cengkeh terbesar di dunia. Pasokan minyak cengkeh Indonesia ke pasar dunia mencapai 60% kebutuhan dunia. Saat ini usaha penyulingan minyak cengkeh dilakukan oleh masyarakat dengan menggunakan peralatan yang masih sederhana di sentra-sentra produksi cengkeh seperti Jawa Barat, Jawa Tengah, Jawa Timur, dan Sulawesi Utara. Laporan penelitian dari Deptan tahun 2006 mengungkapkan, pulau Jawa memiliki pertanaman cengkeh dengan luas areal mencapai  $\pm 50.000$  ha yang diperkirakan memiliki potensi daun cengkeh gugur  $\pm 305$  ton per hari atau setara dengan 4,4 ton minyak cengkeh per hari. Pada tahun 2000, dari 2,080 ton minyak cengkeh yang dipasarkan di seluruh dunia, Indonesia memasok 1,317 ton atau 63,32 % (Tursiloadi, 2010).

Minyak cengkeh merupakan minyak atsiri dengan komposisi utama senyawa golongan fenol yaitu eugenol sebesar 80-90%. Komoditas ekspor minyak cengkeh di Indonesia masih berupa bahan mentah dalam bentuk minyak dan hanya sebagian kecil ekspor berupa senyawa eugenol (Busroni, 2000). Pemanfaatan minyak cengkeh terutama sebagai campuran dalam *fragrant* (pengharum) dan dalam produk konsumsi harian seperti produk perawatan kulit, deodoran, parfum, sabun, shampo, deterjen serta sebagai bahan intermediet dalam produksi vanilin sintetik.

Di lain pihak, harga minyak cengkeh di pasar dunia relatif rendah sehingga nilai tambah yang diperoleh dari proses penyulingan minyak cengkeh relatif rendah

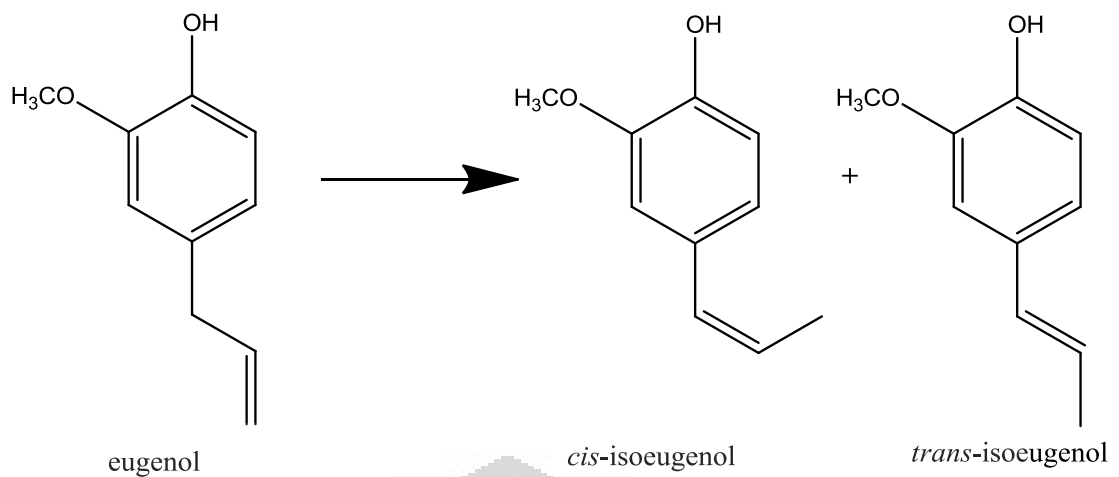
pula. Salah satu cara meningkatkan nilai tambah tersebut adalah dengan mengisolasi eugenol dan mengolahnya menjadi senyawa turunannya yang memiliki kegunaan lebih luas sehingga nilai ekonominya menjadi lebih tinggi. Senyawa-senyawa turunan eugenol banyak dimanfaatkan oleh industri, salah satunya adalah isoeugenol, suatu isomer eugenol dengan karakter keharuman yang khas dan memiliki nilai ekonomi lebih tinggi dibandingkan dengan eugenol. Selain itu, dehidroeugenol atau dimer eugenol, merupakan suatu komponen antioksidan yang memiliki kekuatan inhibisi peroksidasi lipid atau  $IC_{50}$  dengan metode DPPH sebesar 160 dibandingkan dengan eugenol yang memiliki  $IC_{50}$  diatas 800 (Ogata, 2000).

## **1.2. Isomerisasi eugenol**

Eugenol [2-metoksi-4-(2-propenil)fenol] dapat diisomerisasi menjadi [2-metoksi-4-(1-propenil)fenol] atau isoeugenol, dimana ikatan rangkap pada gugus alkenil bermigrasi ke posisi yang berkonjugasi dengan ikatan rangkap pada cincin benzen (Sharma et al, 2006). Isoeugenol berupa cairan tidak berwarna yang akan berubah menjadi berwarna kekuningan bila terkena udara dan beraroma floral dengan rasa seperti cengkeh. Senyawa ini banyak digunakan dalam industri farmasi dan merupakan bahan baku dari komposisi berbagai jenis parfum atau pewangi pada kosmetika dan sabun (Sastrohamidjojo, 2004).

Reaksi isomerisasi eugenol (Gambar 1.1.) umumnya dilakukan pada suhu tinggi dengan menggunakan katalis homogen basa kuat seperti KOH, NaOH atau logam transisi.





**Gambar 1.1.** Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol

Sumangat, dkk (2005) mengubah eugenol dari minyak daun cengkeh menjadi isoeugenol dengan katalis NaOH pada suhu 170°C menghasilkan isoeugenol dengan konversi 52,36%. Penelitian yang dilakukan oleh Baby (1997) menggunakan katalis KOH yang dilarutkan dalam etanol secara konvensional pada suhu 150°C selama 5 jam menghasilkan isoeugenol dengan konversi 95%.

Penggunaan katalis homogen seperti KOH dan NaOH dalam reaksi isomerisasi eugenol diatas mempunyai beberapa kekurangan. Penggunaan katalis homogen membutuhkan suhu reaksi yang tinggi dan proses pemisahan lebih lanjut untuk mendapatkan produk yang murni sehingga cara ini kurang efisien. Sedangkan katalis menggunakan logam transisi, selain harganya tinggi, juga menyebabkan pencemaran lingkungan karena logam tidak dapat terdegradasi di alam melainkan akan terakumulasi. Hal tersebut akan mengganggu keseimbangan ekologi dan dapat mengakibatkan dampak negatif bagi kesehatan manusia.

### 1.3. Katalis superbasa heterogen Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Katalis berupa logam natrium yang terdispersi dalam NaOH pada alumina (Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dapat memiliki tingkat kebasaaan ( $H_-$ ) lebih dari 37. Campuran ini dapat digunakan sebagai katalis heterogen superbasa yang efektif dalam migrasi ikatan rangkap pada alkena. Hal ini didasarkan pada sifat alami natrium yang memiliki kecenderungan untuk mendonorkan elektron. Mekanisme pemindahan ikatan rangkap oleh katalis superbasa diawali dengan penarikan proton pada karbon alil untuk selanjutnya membentuk konfigurasi *cis* dan *trans* dalam bentuk alil anion. Diharapkan terjadi transfer H<sup>+</sup> intermolekular dimana H<sup>+</sup> yang ditarik oleh katalis superbasa akan kembali ke atom C yang berbeda (Hattori, 1994).

Secara fisik, katalis heterogen akan lebih efisien dibandingkan dengan katalis homogen karena mudah dipisahkan dari produk reaksi. Penggunaan katalis heterogen superbasa juga akan menghindarkan resiko pembukaan cincin yang tidak diharapkan pada benzena atau senyawa siklik lain seperti yang kerap terjadi pada penggunaan katalis asam. Selain itu, katalis superbasa memiliki selektifitas ikatan rangkap yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis asam. Kelebihan utama dari katalis heterogen superbasa adalah membantu proses migrasi ikatan rangkap dengan minimnya pemutusan ikatan C-C dengan suhu reaksi yang relatif rendah. Kelebihan lain dari katalis ini adalah memiliki interaksi yang lemah dengan senyawa yang mengandung atom N dan O sehingga aktifitasnya katalitiknya tidak terganggu. Dalam reaksi isomerisasi eugenol, penggunaan katalis asam perlu dihindari karena akan memiliki interaksi yang kuat dengan atom O pada gugus metoksi sehingga akan menurunkan aktifitas katalisasinya.

#### **1.4. Tujuan Penelitian**

Berdasarkan penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Nagase, dkk (1974) yaitu tentang isomerisasi atau pemindahan ikatan rangkap pada beberapa senyawa alkenil-alkoksibenzen diantaranya safrol, o-alilanisol, 4-(penten-2-il)-anisol, dan metileugenol menjadi isomer-isomernya masing-masing isosafrol, o-anetol, 4-(penten-1-il)-anisol dan metiliseugenol menggunakan katalis superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam suhu ruang dan atmosfer nitrogen, maka tujuan penelitian ini adalah melakukan reaksi migrasi ikatan rangkap eugenol yang akan menghasilkan isomer isoeugenol dengan metode dan katalis yang sama.

#### **1.5. Manfaat penelitian**

Diharapkan dalam penelitian ini aplikasi katalis superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat digunakan sebagai suatu alternatif metode sintesis isoeugenol dari bahan dasar eugenol yang lebih efisien dibandingkan dengan penggunaan katalis-katalis homogen.

#### **1.6. Ruang lingkup penelitian**

Penelitian ini mencakup pembuatan  $\gamma$ -alumina menggunakan sumber aluminium yang berasal dari aluminium scrap yang selanjutnya digunakan sebagai bahan utama pembuatan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalis tersebut digunakan dalam reaksi isomerisasi migrasi ikatan rangkap dari eugenol [2-metoksi-4-(2-propenil)fenol] menjadi [2-metoksi-4-(1-propenil)fenol] atau isoeugenol.

### 1.7. Hipotesis

Berdasarkan studi terdahulu yaitu penggunaan katalis superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang berhasil digunakan dalam reaksi isomerisasi senyawa-senyawa olifenik dan alkenil-alkoksibenzena, maka dengan mekanisme yang identik, katalis tersebut akan memiliki aktifitas yang sama baiknya untuk isomerisasi senyawa eugenol menjadi senyawa isoeugenol.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

Katalis adalah suatu zat atau senyawa yang dapat mempercepat suatu reaksi untuk mencapai kesetimbangan. Umumnya, katalis akan berinteraksi terlebih dahulu dengan reaktan, sebelum berinteraksi dengan reaktan lainnya. Hasil interaksi katalis tersebut dengan reaktan adalah suatu zat antara yang disebut intermediet, yang bersifat reaktif dan selanjutnya akan menghasilkan produk reaksi.

Secara umum katalis mempunyai ciri-ciri sebagai berikut :

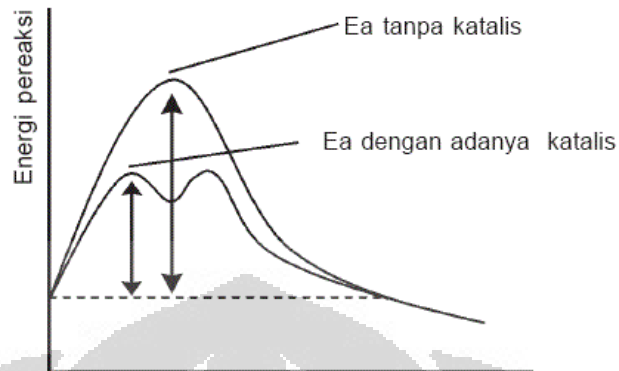
1. Jumlah dan komposisi kimianya tidak berubah di awal dan akhir reaksi
2. Akan memilih jalan reaksi dengan energi aktivasi yang lebih rendah
3. Tidak ikut bereaksi dengan reaktan-reaktan yang dikatalisis
4. Bersifat spesifik
5. Biasanya dibutuhkan dalam jumlah yang relatif kecil.

Berdasarkan fasanya, katalis dibedakan menjadi dua, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis yang berinteraksi dengan reaktan yang fasanya sama disebut katalis homogen, sedangkan katalis yang bereaksi dengan reaktan yang berbeda fasanya disebut katalis heterogen.

Reaksi katalis homogen umumnya menggunakan katalis cairan dengan interaksinya cair-cair. Sedangkan reaksi katalis heterogen umumnya menggunakan katalis padat dan interaksinya terjadi pada permukaan padat-gas atau padat-cair.

Dengan adanya katalis, energi aktivasi suatu reaksi dapat diturunkan, sehingga laju reaksi dapat ditingkatkan. Katalis bekerja dengan mengaktifkan pereaksi sebagai kompleks teraktifkan sehingga lebih mudah untuk bereaksi dengan reaktan lainnya.

Energi aktivasi merupakan energi minimum yang dibutuhkan oleh campuran reaktan untuk menghasilkan suatu produk (Gambar 2.1).



**Gambar 2.1.** Perbedaan energi aktivasi ( $E_a$ ) dengan dan tanpa katalis

Katalis tersusun dari komponen-komponen yang menunjang sifat dan fungsi yang diinginkan. Komponen-komponen tersebut meliputi :

1. Pusat aktif: merupakan bagian terpenting yang mempunyai fungsi utama dimana reaktan terikat dan mengkonversi reaktan secara selektif menjadi produk yang diinginkan.
2. Penyangga: merupakan tempat distribusinya sisi aktif katalis. Fungsi utama dari penyangga juga berfungsi untuk menghasilkan kekuatan mekanik suatu bahan katalis yang mudah rapuh dan menstabilkan struktur aktif katalis.
3. Promotor: komponen ketiga ini ditambahkan dalam jumlah yang relatif sedikit pada saat preparasi katalis yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktifitas, stabilitas, dan selektifitas katalis.

Berdasarkan sifat dan komponen yang dimiliki katalis, maka katalis yang diharapkan adalah katalis yang aktif, selektif, stabil, dan ekonomis. Aktifitas katalis yang tinggi menghasilkan beberapa keuntungan seperti:



1. Mempercepat reaksi dalam kondisi yang sama dengan tanpa katalis.
2. Kecepatan reaksi sama pada temperatur atau tekanan yang lebih rendah sehingga proses reaksi menjadi semakin mudah.

Aktifitas dan selektifitas dapat berubah terhadap waktu, dan akan menyebabkan kesetabilan katalis menurun. Semakin lama katalis digunakan, keaktifan dan selektifitas akan berkurang sampai suatu saat tidak berfungsi akibat terjadinya kontaminasi katalis, pengurangan luas permukaan karena reaksi pada suhu tinggi, dan pembentukan deposit karbon.

### **2.1.1. Katalis heterogen**

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan substrat atau secara umum dapat dikatakan bahwa interaksi antara katalis dengan substrat berbeda dalam fasa yang berbeda. Umumnya katalis berfasa padat yang akan berinteraksi dengan reaktan dengan fasa berbeda, yaitu cair atau gas, sehingga interaksi yang mungkin terjadi dapat berupa padat-gas atau padat-cair.

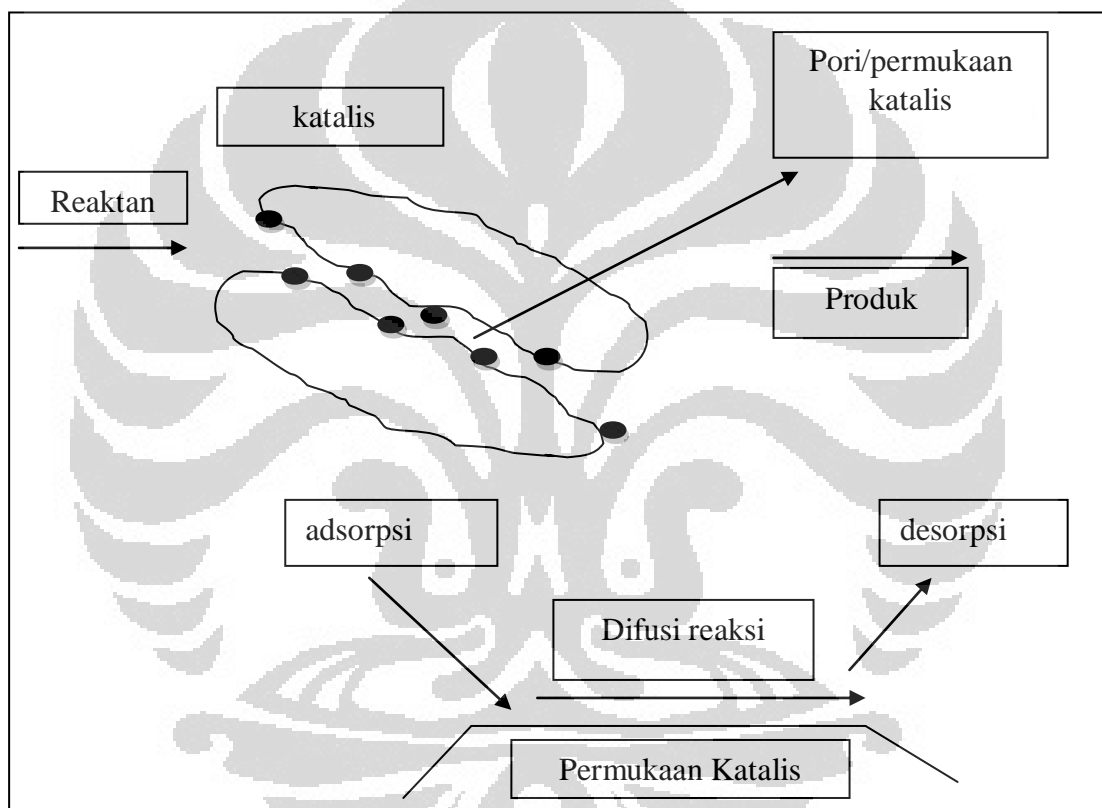
Katalis heterogen mempunyai sifat kimia yang spesifik pada permukaan seperti struktur dan reaktifitas permukaannya. Karena itu dengan mengetahui struktur dan reaktifitas permukaan padatan maka kemampuan katalitiknya dapat diketahui. Proses katalitik katalis heterogen lebih kompleks dibandingkan dengan proses katalitik katalis homogen. Karena katalis heterogen fasanya berbeda dengan reaktannya, sehingga katalis tidak terdistribusi secara merata dalam medium reaksi.

Ada lima tahapan reaksi yang terlibat dalam proses katalisis heterogen, yaitu :

1. Transport reaktan ke permukaan katalis
2. Interaksi antara reaktan dengan katalis dengan proses adsorpsi
3. Reaksi dari spesies-spesies yang teradsorpsi untuk menghasilkan produk

4. Desorpsi produk dari katalis
5. Transport produk untuk menjauhi katalis.

Tahap 1 dan 5 merupakan transport fisik dan melibatkan difusi sebagai faktor utama. Pada tahap 2 dan 4 ada interaksi antara reaktan dan katalis yang melibatkan proses adsorpsi dan desorpsi. Tahap 3 merupakan tahap penurunan energi aktivasi reaksi. Skema proses katalitik dapat dijelaskan pada Gambar 2.2. berikut :



**Gambar 2.2.** Proses katalitik dalam rongga katalis

Katalis heterogen dibedakan menjadi dua kelompok besar, yaitu oksida logam dan logam. Berikut ini beberapa contoh reaksi katalisis dan katalis heterogen yang biasa digunakan (Tabel 2.1)

**Tabel 2.1.** Contoh reaksi katalisis dan katalis yang umum digunakan

Contoh	Kelompok	Fungsi Reaksi	Contoh Reaksi
Ni, Pd, Pt, Cu, Ni, Ag Re+Pt	Logam	Hidrogenasi C=C Hidrogenasi C=O Oksidasi Dehidrogenasi	Olefina+H <sub>2</sub> →parafin Aseton+H <sub>2</sub> →Isopropanol Etilen+O <sub>2</sub> →Etilen oksida n-heptana→toluena+3H <sub>2</sub>
ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oksida logam, semi konduktor	Oksidasi Hidrogenasi C=C Polimerasi olefin	CH <sub>3</sub> OH→CH <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> →C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N(-C=C-)→(-C-C-)n
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO	Oksida logam, insulator	Dehidrasi	Alkohol→olefina+H <sub>2</sub> O
Si <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Asam	Polimerisasi Alkilasi Isomerisasi	N(-C=C-)→(-C-C-)n

### 2.1.2. Struktur Permukaan Katalis

Salah satu faktor yang mempengaruhi kereaktifan katalis adalah struktur dari katalis tersebut, termasuk di dalamnya adalah bentuk kristal, volume pori, pusat aktif dan luas permukaan. Struktur dari permukaan katalis padatan sangat rumit, karena permukaan katalis padatan mempunyai bagian mikroskopik dan bagian makroskopik. Kedua bagian tersebut berbeda dalam komposisi, fase dan strukturnya. Struktur katalis padatan sulit ditentukan dalam kondisi reaksi katalisis, karena reaksi antaranya tidak jelas dan bersifat sementara.

Permukaan katalis berbeda dengan permukaan kristal tunggalnya, sebab partikel katalis biasanya terdiri dari kumpulan agregat kristalin yang kecil yang kemudian tersusun menjadi struktur permukaan yang khusus dan umumnya berpori. Katalis yang baik biasanya berupa padatan berpori dengan luas permukaan yang besar.

## 2.2. Aluminium scrap (Al-scrap)

Aluminium scrap merupakan serbuk atau serpihan aluminium sisa suatu proses produksi dalam dunia industri manufaktur atau industri pengolahan logam. Umumnya aluminium scrap dimanfaatkan dengan cara pembentukan ulang atau *direcycle* menjadi produk aluminium yang lain (Zollner, 2003). Industri otomotif merupakan penyumbang terbesar sampah buangan aluminium selain industri pengemasan produk makanan seperti kaleng, aluminium foil serta pembuatan alat-alat rumah tangga. Pembuatan blok-blok mesin dan suku cadang mesin banyak menggunakan bahan dasar aluminium, tahapan produksi akan melalui proses *turning*, *milling*, pemotongan, dan pengeboran dalam pembentukan detil bagian-bagiannya. Dalam proses pembuatan bentuk (*shaping*) inilah, banyak dihasilkan sisa aluminium.



**Gambar 2.3.** Aluminium scrap

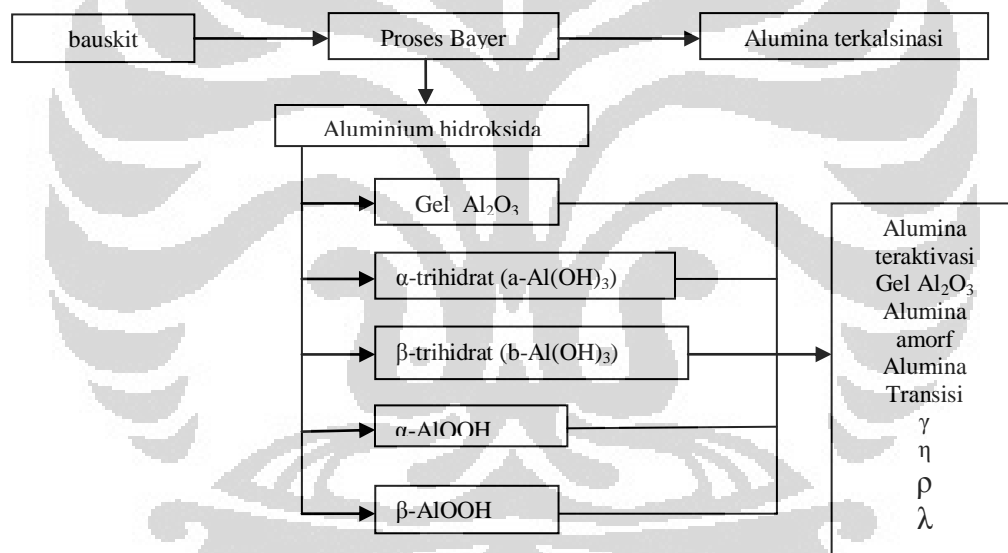
Selain sebagai bahan utama pembuatan suku cadang mesin kendaraan bermotor, aluminium banyak digunakan sebagai bahan utama pembuatan cetakan atau *mold* (Indian Patents News, 2010). Cetakan-cetakan ini akan digunakan dalam proses pembuatan produk-produk plastik atau polimer lain yang dibentuk menggunakan sistem pencetakan. Dalam membentuk cetakan dari bahan aluminium, akan dihasilkan banyak sisa buangan aluminium.

Aluminium scrap mengandung sebagian besar aluminium. Besarnya kandungan aluminium dalam suatu aluminium scrap bergantung pada *grade* atau

tingkatan kualitas bahan dasar aluminium yang digunakan (Manufacturing Engineering, 2011).

### 2.3. Alumina

Alumina merupakan oksida aluminium yang banyak digunakan dalam industri baik sebagai penyangga katalis ataupun sebagai katalis. Alumina yang ditemukan di alam adalah yang berbentuk hidroksida tidak murni dan merupakan penyusun utama bauksit. Alumina dapat diperoleh dari bauksit dengan menggunakan proses Bayer untuk menghilangkan pengotor-pengotor seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{TiO}_2$ . Alumina yang diperoleh dari proses Bayer ini mempunyai tingkatan kemurnian yang tinggi sekitar 99,5%.



**Gambar 2.4.** Skema produk-produk proses Bayer

Gambar 2.4 di atas memperlihatkan produk-produk yang dihasilkan pada proses Bayer.

Banyak material yang dikenal sebagai alumina, masing-masing berbeda satu sama lainnya dalam hal komposisi kimia dan struktur kristalnya. Alumina mempunyai sifat yang keras, titik leleh yang tinggi, relatif stabil pada suhu tinggi, memiliki konduktivitas listrik yang rendah dan struktur pori yang besar, sifat-sifat inilah yang

menjadikan alumina sebagai senyawa yang digunakan untuk katalis ataupun sebagai penyangga katalis di industri.

Alumina dikelompokkan menjadi dua jenis berdasarkan strukturnya, yaitu alumina stabil dan alumina meta stabil atau disebut juga alumina transisi.

1. Alumina stabil atau  $\alpha$ -alumina mempunyai struktur heksagonal. Dalam industri jenis ini dihasilkan dari pemanasan bayerit, boehmite atau diaspore pada suhu diatas  $1100^{\circ}\text{C}$ . Sifat Alumina jenis ini stabil, mempunyai titik leleh yang sangat tinggi ( $2100^{\circ}\text{C}$ ), keras, kuat, inert terhadap zat kimia sehingga sering kali digunakan sebagai bahan keramik, ampelas dan bahan tahan api.
2. Alumina metastabil yang disebut juga alumina transisi. Alumina jenis ini disebut metastabil karena fasa alumina ini dapat diubah menjadi fasa  $\alpha$ -alumina dengan pemanasan lebih lanjut. Alumina jenis ini dikelompokkan menjadi dua berdasarkan kisaran suhu pemanasannya, yaitu :
  - a. Kelompok  $\gamma$ -alumina  
Kelompok ini mempunyai rumus moleku  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $X=0 - 0.6$ ), diperoleh dari pemanasan boehmite dengan temperature dibawah  $600^{\circ}\text{C}$ . Hasilnya meliputi  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ -alumina
  - b. Kelompok  $\delta$ -alumina  
Kelompok ini berbentuk alumina anhidrat, diperoleh dari pemanasan boehmite pada temperature  $900^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ . Kelompok ini meliputi  $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ -alumina.



### 2.3.1. Alumina Aktif

Alumina aktif atau alumina katalitik atau  $\gamma$ -alumina terdiri atas sejumlah alumina transisi yaitu  $\rho$ -,  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ -alumina yang diperoleh pada suhu pemanasan dibawah  $600^{\circ}\text{C}$ .

Alumina aktif banyak digunakan sebagai adsorben dan katalis karena mempunyai luas permukaan yang besar, yaitu antara  $150 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ , dan stabil dalam proses katalisis. Nama lain dari alumina aktif adalah gamma alumina, alumina katalitik dan alumina transisi. Alumina transisi mungkin istilah yang paling tepat karena berbagai fase yang diidentifikasi dengan difraksi sinar x dalam tingkat transisi antara struktur alumina hidroksida dan  $\alpha$ -alumina stabil yang diproduksi melalui kalsinasi pada suhu tinggi (Putri, 2010)

Alumina aktif dapat dihasilkan melalui pemanasan aluminium hidroksida seperti boehmite, gibbsite atau bayerite pada suhu tinggi untuk menghilangkan air. Meskipun demikian alumina aktif masih mengandung air dipermukaannya, oleh karena itu rumus molekul alumina aktif kadang ditulis dengan  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  dimana  $0 < x < 0.8$ .

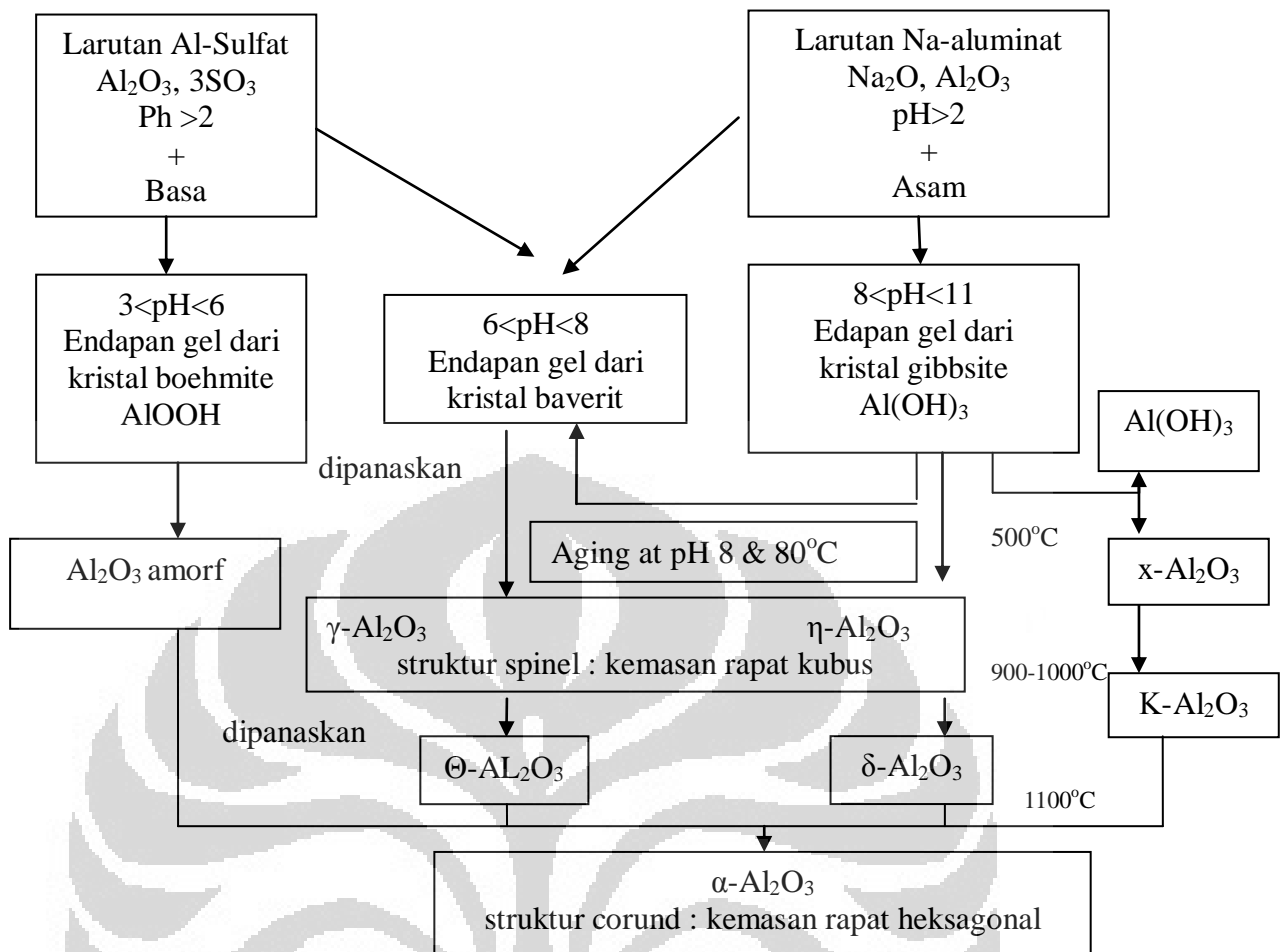
Alumina aktif yang paling sering digunakan sebagai adsorben dan katalis adalah  $\gamma$ -alumina. Hal ini disebabkan  $\gamma$ -alumina memiliki luas permukaan yang besar ( $150 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), volume pori yang besar ( $0.5 - 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) dan ukuran pori yang besar berkisar antara  $3 - 12 \text{ nm}$ . Selain itu  $\gamma$ -alumina juga mempunyai sifat lainnya yaitu, murah, stabil pada suhu tinggi, stabil secara fisik, mudah dibuat dan mempunyai kekuatan fisik yang tinggi.  $\gamma$ -alumina dapat dibentuk dari pemanasan aluminium hidroksida pada rentang suhu  $500^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.2. Pembuatan Alumina

Proses pembuatan alumina umumnya melalui proses Bayer. Dalam proses ini, alumina diperoleh dari mineral bauksit yang mengandung aluminium hidroksida. Proses Bayer berfungsi untuk menghilangkan pengotor-pengotor dalam mineral bauksit sehingga akan diperoleh alumina yang murni. Tahap yang penting dalam proses pembuatan alumina adalah tahap pertama yaitu pengendapan aluminium hidroksida.

Secara sintetik, pembuatan  $\gamma$ -alumina dapat dihasilkan dari larutan asam yang mengandung  $Al^{3+}$  (misalnya aluminium sulfat). Penambahan basa akan meningkatkan pH larutan dan menyebabkan terbentuknya endapan aluminium hidroksida ( $Al(OH)_3$ ). Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH karena penambahan basa. Pada rentang  $3 < pH < 7$  endapan akan membentuk gel dari mikrokristal alumina amorf. Jika endapan terbentuk pada pH 6-8, maka akan terbentuk endapan gel dari kristal boehmite, yang selanjutnya *diaging* pada suhu  $40^\circ C$  akan berubah menjadi bentuk bayerit. Setelah dilakukan penyaringan dan pencucian, serta dikalsinasi maka akan menghasilkan  $\eta$ -alumina. Bayerit bila mengalami proses *aging* lebih lanjut pada temperatur yang lebih tinggi yaitu  $80^\circ C$  maka boehmite yang didapatkan akan lebih kristalin dan selanjutnya dilakukan penyaringan, pencucian serta kalsinasi pada suhu  $550^\circ C$  akan membentuk  $\gamma$ -alumina.

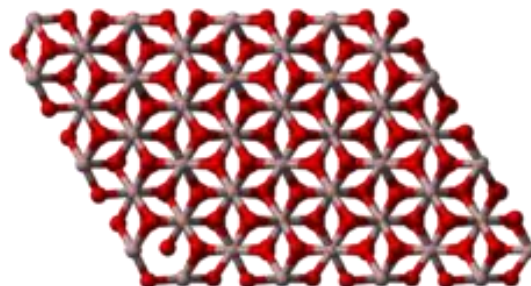
Sintesis  $\gamma$ -alumina juga dapat diperoleh dengan pengendapan larutan basa aluminat ( $AlO_2^-$ ) oleh penambahan asam. Berikut dapat dilihat skema pembentukan berbagai jenis alumina.



**Gambar 2.5.** Diagram pembentukan alumina

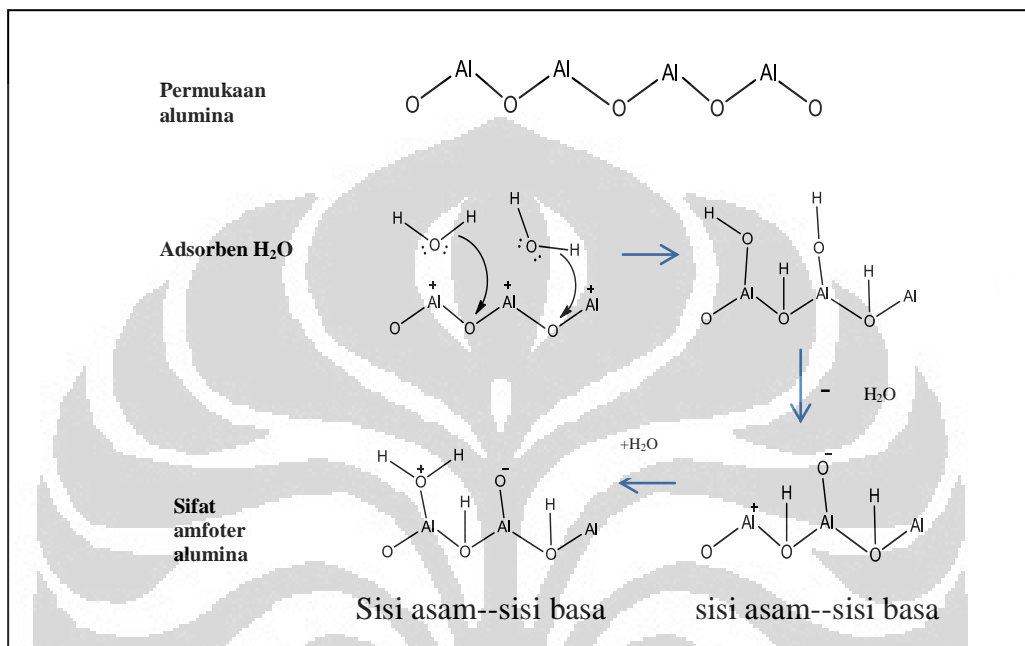
### 2.3.3. Struktur $\gamma$ -Alumina

Gamma-alumina mempunyai struktur spinel yang cacat (seperti  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) dengan ion oksigen berada dalam kemas rapat kubus.



**Gambar 2.6** Struktur Alumina

Pada permukaan  $\gamma$ -alumina terdapat atom H, sehingga alumina dapat dirumuskan  $H_{1/2}Al_{1/2}(Al_2)O_4$  dengan beberapa  $Al^{3+}$  berada dalam posisi tetrahedral. Permukaan alumina dapat bersifat basa maupun asam. Adsorpsi dan desorpsi  $H_2O$  dapat merubah sifat keasaman dari alumina seperti ditunjukkan pada Gambar 2.7.



**Gambar 2.7.** Sifat amfoter permukaan alumina

#### 2.4. Minyak Cengkeh

Minyak cengkeh merupakan minyak atsiri yang diperoleh dari tanaman cengkeh. Sifat utama minyak cengkeh yaitu sangat membiaskan cahaya, berbau khas seperti cengkeh, dan rasanya sangat pedas. Penyimpanan dalam waktu lama akan merubah warna minyak dari kuning menjadi coklat.

**Tabel 2.2.** Kandungan eugenol dalam minyak cengkeh

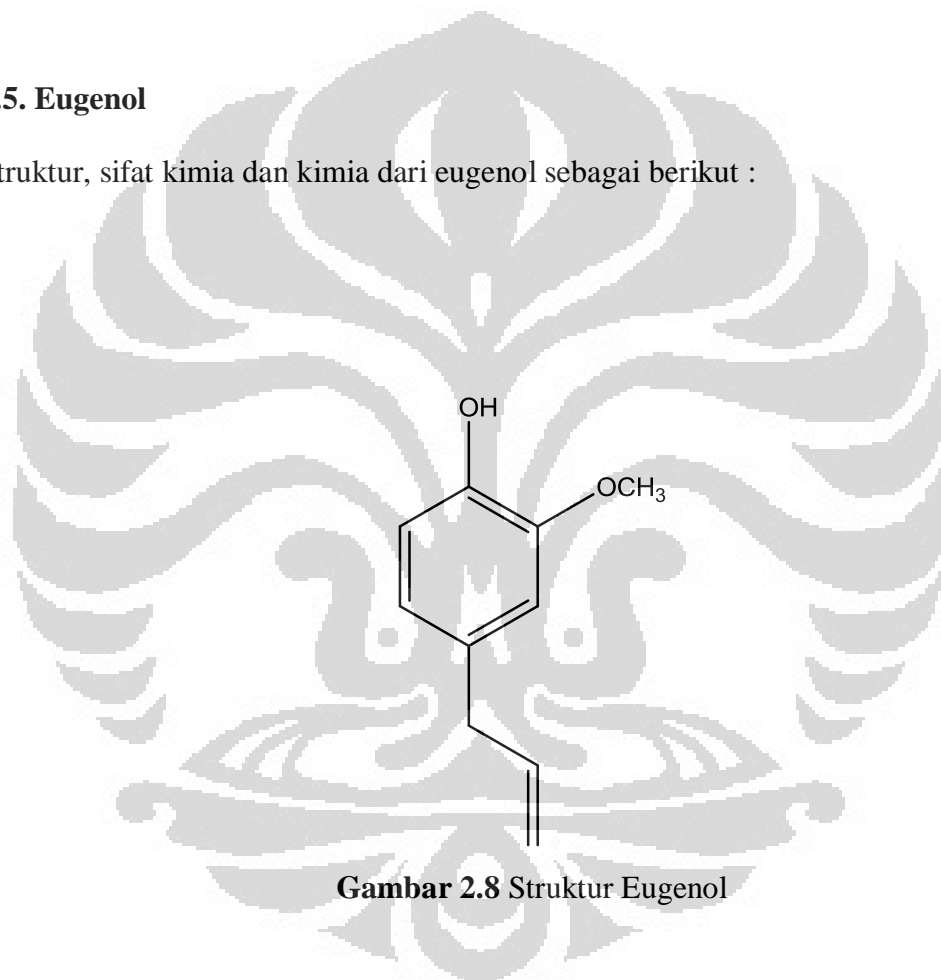
Asal Minyak	Kadar Eugenol
Bunga	90-95%
Gagang	83-95%
Daun	82-87%

Sumber : Guenther, 1987

Konstituen minyak cengkeh dapat dibagi menjadi dua kelompok. Kelompok pertama merupakan senyawa fenolat dan eugenol merupakan komponen yang paling besar. Senyawa ini mudah diisolasi dengan NaOH dan kemudian dinetralkan dengan asam mineral. Kelompok kedua mengandung senyawa-senyawa non-fenolat yaitu  $\beta$ -kariofilen,  $\alpha$ -kubeben,  $\alpha$ -kopaen, humulen,  $\delta$ -kadien, dan kadina 1,3,5-trien (Sastrohamidjojo, 2002)

## 2.5. Eugenol

Struktur, sifat kimia dan kimia dari eugenol sebagai berikut :



**Gambar 2.8** Struktur Eugenol

Nama trivial	: Eugenol
Nama IUPAC	: 1- hidroksi -2- metoksi-4(2-propenil)fenol
Rumus molekul	: C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Bentuk fisik	: Cairan berminyak tidak berwarna
Berat molekul	: 164,20 g/mol

Titik leleh	: -9 °C
Titik didih	: 253 °C
Titik nyala	: 104 °C
Berat jenis	: 1,06 g.cm <sup>-3</sup>
Kelarutan dalam	: air < 1 mg/mL. kurang larut dalam air, tetapi larut dalam alkohol dan minyak.



**Gambar 2.9** Cengkeh

Eugenol merupakan senyawa dari golongan hidrokarbon beroksigen (*oxygenated hydrocarbon*) dengan rumus molekul C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Tatanama eugenol antara lain 4-allyl-2-metoksi-phenol, 1-hidroksi-2-metoksi-4-allyl benzena atau 4-allyl guaiacol. Eugenol bersifat mudah menguap, tidak berwarna atau berwarna agak kuning dan mempunyai rasa getir. Eugenol dapat berubah menjadi coklat jika kontak dengan udara karena terjadi peristiwa oksidasi (Leody, 1970).

Eugenol bersifat larut dalam alkohol, kloroform, dan eter serta sukar larut dalam air. Bentuk molekul eugenol ditunjukkan pada Gambar 2.8.

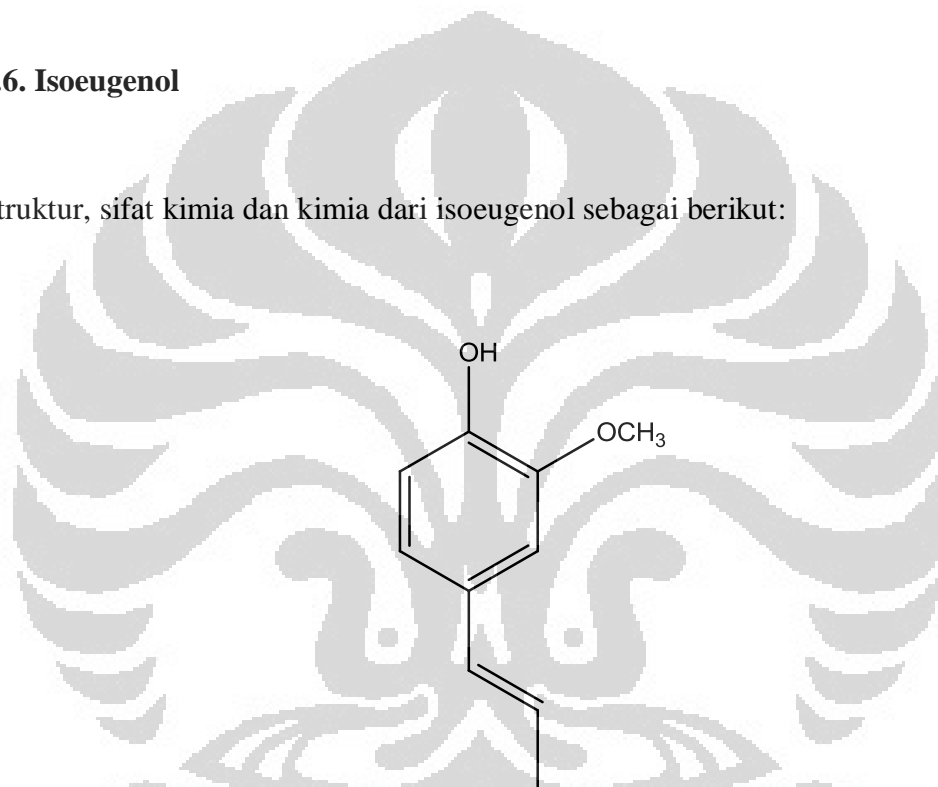
Eugenol merupakan komponen utama dari minyak cengkeh. Hampir 90% dari total minyak atsiri pada minyak cengkeh tersusun atas eugenol. Eugenol atau minyak cengkeh diperoleh dari tanaman *Eugenia caryophyllita*, famili Myrtaceae yang berasal dari Maluku (Gambar 2.9). Eugenol adalah senyawa guaiacol yang tersubstitusi oleh

gugus alil, dan merupakan turunan dari fenilpropana. Di udara terbuka, senyawa ini mudah teroksidasi dan akan membentuk cairan yang berwarna gelap.

Eugenol banyak dimanfaatkan sebagai pewangi pada parfum, pemberi rasa dan aroma pada produk farmasi dan pasta gigi, zat penarik serangga, antiseptik, dan analgesik. Senyawa ini tidak bersifat karsinogenik atau mutagenik. Selain itu, eugenol stabil pada suhu ruang, tetapi sensitif terhadap cahaya.

## 2.6. Isoeugenol

Struktur, sifat kimia dan kimia dari isoeugenol sebagai berikut:



**Gambar 2.10** Struktur Isoeugenol

Nama trivial	: Isoeugenol
Nama IUPAC	: 1- hidroksi -2- metoksi-4(1-propenil)fenol
Rumus molekul	: C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Bentuk fisik	: Cairan berminyak berwarna kuning terang
Berat molekul	: 164,20 g/mol
Titik leleh	: -10 °C

Titik didih	: 266-268 °C
Titik nyala	: 112 °C
Berat jenis	: 1,083-1,090 g.cm <sup>-3</sup>
Kelarutan dalam	: air < 1 mg/mL. kurang larut dalam air, tetapi larut dalam alkohol dan minyak.

Isoeugenol atau 1- hidroksi -2- metoksi-4(1-propenil)fenol merupakan salah satu senyawa isomer dari eugenol. Isoeugenol, berupa cairan tidak berwarna yang akan berubah berwarna kekuningan bila terkena udara, dan beraroma floral dengan rasa seperti cengkeh. Oleh karena sifatnya yang tahan (awet), baunya yang segar dan kuat, maka isoeugenol banyak digunakan sebagai pewangi pada kosmetika dan sabun. Isoeugenol berada dalam bentuk campuran *cis* dan *trans*. *Cis*-isoeugenol mempunyai titik didih 133°C (pada tekanan 12 mmHg), sedangkan *trans*-isoeugenol mempunyai titik didih 140°C pada tekanan yang sama. Isoeugenol berisomer dengan eugenol dengan perbedaan posisi ikatan rangkap pada rantai propenil. Ikatan rangkap pada eugenol terletak pada posisi 2-propenil, sementara itu ikatan rangkap pada isoeugenol terletak pada posisi 1-propenil yang terkonyugasi dengan ikatan-ikatan rangkap pada kerangka fenol. Ikatan rangkap yang terkonyugasi dengan cincin benzena membuat isoeugenol memiliki sifat antioksidan yang lebih baik dibandingkan dengan eugenol. Intermediet radikal yang dihasilkan oleh isoeugenol lebih stabil dibandingkan dengan eugenol dalam suatu reaksi oksidasi.

## 2.7. Isomerisasi eugenol

Isomerisasi merupakan perubahan senyawa hidrokarbon atau senyawa organik lain yang mempunyai rumus molekul dan struktur tertentu menjadi senyawa dengan rumus molekul yang sama tetapi susunan atomnya berbeda. Isomer adalah 2 senyawa



atau lebih yang mempunyai rumus molekul yang sama. Isomer dibagi menjadi 2 golongan besar, yaitu isomer struktur yang terdiri dari isomer kerangka, isomer posisi dan isomer fungsional; dan isomer ruang, yang terdiri dari isomer geometri dan isomer optis. Isomer kerangka terjadi jika 2 senyawa atau lebih mempunyai rumus molekul yang sama tetapi berbeda kerangka karbonnya. Sementara itu pada isomer posisi, yang berbeda ialah posisi substituen, sedangkan pada isomer fungsional yang berbeda adalah jenis gugus fungsinya. Isomer ruang berkaitan dengan molekul-molekul yang ikatan antar atomnya sama, tetapi susunannya dalam ruang berbeda. Isomer geometri dibedakan menjadi isomer *cis* dan *trans*. Isomer *cis* dan *trans* hanya dapat berinterkonversi melalui pemutusan dan penyambungan kembali ikatan-ikatan.

Pengubahan eugenol menjadi isoeugenol didasarkan pada reaksi isomerisasi, yaitu perpindahan ikatan rangkap pada gugus propenil pindah ke posisi yang terkonjugasi dengan ikatan rangkap pada cincin benzena. Isomerisasi eugenol dengan pemanasan konvensional umumnya dilakukan pada suhu tinggi dan waktu yang lama untuk mendapatkan tingkat konversi yang tinggi. Umumnya reaksi pembentukan isoeugenol menggunakan eugenol dilakukan menggunakan pereaksi basa kuat seperti KOH atau NaOH dalam pelarut alkohol. Untuk lebih meningkatkan presentase hasil reaksi, biasanya digunakan pula senyawa piridin sebagai aditif (Kannan, 2004). Metode lain yang pernah dilakukan oleh Setyarini (2010) adalah penggunaan gelombang mikro dalam suhu ruang didalam Mg/Al-Hidrotalsit. Penggunaan gelombang mikro merupakan salah satu diantara banyak penelitian-penelitian lain dalam mencari metode yang lebih efisien terutama dalam hal penggunaan energi panas.

## 2.8. Katalis heterogen superbasa

Definisi superbasa adalah senyawa yang mempunyai kekuatan kebasaaan lebih besar daripada  $H_- = 26$ . Dasar dari definisi ini adalah, jika kekuatan keasamaan dari superasam adalah  $H_0 = -12$  (fungsi keasamaan dari 100%  $H_2SO_4$ ). Menurut konsep Bronsted, kekuatan basa dari permukaan padatan didefinisikan sebagai kemampuan menerima proton dan secara kuantitatif dinyatakan oleh fungsi Hammet dan Deyrup ( $H_-$ ) dari analogi kekuatan asam oleh fungsi  $H_0$ .

Fungsi  $H_-$  didefinisikan dengan persamaan berikut:

$$H_- = pK_{BH} + \log [B^-]/[BH]$$

$[BH]$  adalah konsentrasi indikator BH, sementara  $[B^-]$  adalah basa konjugasi indikator.  $pK_{BH}$  merupakan logaritma konstanta disosiasi indikator BH. Reaksi yang terjadi adalah:



Kebasaan dari katalis superbasa ditentukan menggunakan titrasi asam benzoat yang dilarutkan dalam pelarut nonpolar sikloheksana. Katalis, sebagai basa akan bereaksi dengan dengan asam benzoat melalui reaksi asam-basa.

Ada beberapa jenis katalis superbasa yang umum digunakan dalam reaksi-reaksi katalisis sintesis organik yaitu :

**Tabel 2.3.** Jenis-jenis padatan superbasa

Jenis padatan	Metode awal	Temperatur praperlakuan (oC)	$H_-$
CaO	CaCO <sub>3</sub>	900	26,5
SrO	Sr(OH) <sub>2</sub>	850	26,5
MgO-NaOH	(impregnasi NaOH)	550	26,5
MgO-Na	(impregnasi Na)	650	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na	(impregnasi Na)	550	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NaOH-Na	NaOH, Impegnasi Na	500	37

Beberapa oksidasi alkali tanah menunjukkan sifat sebagai superbasa, tapi penambahan logam alkali menghasilkan sisi basa yang lebih kuat. Sisi superbasa juga dapat terbentuk melalui penambahan suatu logam alkali kepada alumina, khususnya  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang sebelumnya sudah diberi perlakuan dengan hidroksida logam alkali. Dengan cara ini dapat diperoleh senyawa dengan kebasaan yang lebih dari  $H_- = 37$ .

## 2.9. Katalis heterogen superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Salah satu jenis katalis superbasa solid yaitu Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki tingkat kebasaan ( $H_-$ ) lebih dari 37. Katalis ini dapat dibuat dengan perlakuan  $\gamma$ -alumina dengan logam alkali hidroksida dan logam alkali pada suhu 200-600°C dalam nitrogen. Basa solid ini akan sangat efektif dalam katalisasi reaksi isomerisasi ikatan rangkap olifenik dan alkilasi rantai samping dari alkil benzena (Suzukamo, dkk).

Senyawa oksida logam tertentu dengan kehadiran logam alkali seperti Na dan K dapat bertindak sebagai katalis basa heterogen. Molekul hidrogen dilaporkan dapat teradsorpsi pada timah oksida dengan suatu interaksi asam basa untuk membentuk proton dan hidrida pada permukaan. Dibuktikan bahwa hidrogen yang terdisosiasi secara heterolitik akan bertindak sebagai intermediet dari suatu reaksi hidrogenasi alkena. Hattori (1995) juga menyatakan bahwa kalsium oksida dan magnesium oksida menunjukkan aktifitas yang tinggi dalam isomerisasi 1-butena jika katalis tersebut diberikan perlakuan awal dalam kondisi yang tepat seperti suhu tinggi dan tekanan tinggi vakum. Isomerisasi 1-butena menggunakan kalsium oksida dan magnesium oksida dikenal sebagai reaksi katalisasi basa dimana reaksi diawali oleh penarikan sebuah proton dari 1-butena oleh sisi basa pada permukaan katalis.

Beberapa material telah dilaporkan dapat bertindak sebagai katalis heterogen basa. Sisi aktif basa dari suatu katalis diyakini berada pada permukaan atom O kecuali

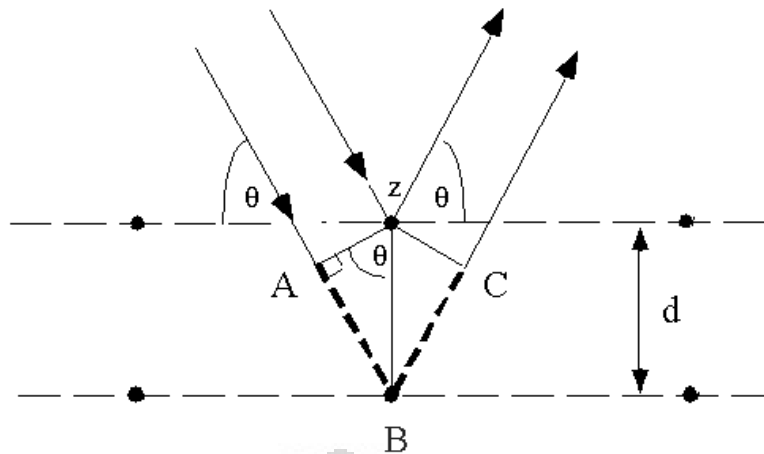
katalis-katalis non-oksidasi. Atom oksigen pada material apapun dapat bertindak sebagai sisi aktif basa karena dapat berinteraksi kuat dengan proton. Ada 4 karakter katalis basa heterogen, yaitu:

1. Dari perubahan warna dengan penambahan indikator adsorben asam, reaksi-reaksi permukaan, adsorpsi molekul asam, dan spektroskopi UV, IR, XPS, dan ESR akan dapat menggambarkan keberadaan sisi basa pada permukaan.
2. Tingginya aktifitas katalitik yang sangat erat kaitannya dengan jumlah dan kekuatan sisi aktif basa yang juga dapat dirusak oleh molekul asam seperti HCl, H<sub>2</sub>O, dan CO<sub>2</sub>.
3. Katalis basa heterogen dapat memiliki aktifitas yang sama dengan katalis homogen untuk reaksi-reaksi katalisasi basa.
4. Terdapat indikasi keterlibatan anion intermediet didalam reaksi.

## **2.10. Karakterisasi Katalis**

### **2.10.1. Difraksi Sinar-X**

Difraksi sinar-X merupakan metode untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan. Alat yang digunakan disebut X-ray Diffractometer (XRD). Jika seberkas sinar-X menumbuk permukaan bidang kristal Miller, maka sebagian sinar-X akan dihamburkan atau diteruskan ke lapisan bidang atom atau molekul lainnya. Sinar-X yang dihamburkan bersifat kohoren dapat berinterferensi secara konstruktif dan destruktif. Interferensi konstruktif terjadi apabila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa seperti terlihat gambar 2.11.



**Gambar 2.11. Skema hamburan sinar-X**

Kondisi suatu fasa tercapai apabila jarak  $BC+AB$  sama dengan nilai bilangan bulat ( $n$ ) dari panjang gelombang radiasi.

$BC + AB = n\lambda$ , dimana  $n =$  orde difraksi

Karena  $BC = AB = 2d \sin \theta$ , maka interferensi konstruktif dari berkas sinar-X pada sudut  $\theta$  adalah :  $n\lambda = 2d \sin \theta$

Dengan  $d =$  jarak antar kristal

$\theta =$  sudut pengukuran (sudut difraksi)

$\lambda =$  panjang gelombang sinar-X

Persamaan di atas dikenal sebagai persamaan Bragg, sedangkan sinar-X akan dipantulkan jika sudut datang sinar-X sama dengan :  $\sin \theta = n\lambda/2d$

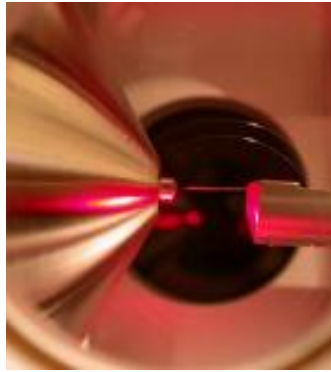
Sinar datang dengan sudut  $\theta$  yang tidak memenuhi persamaan diatas akan mengalami interferensi destruktif.

Dari hasil pengukuran XRD didapatkan nilai  $d$  (jarak bidang kristal) dari sudut  $2\theta$  serta intensitasnya, dengan cara membandingkannya dengan data standar, dapat diketahui senyawa dan struktur kristal sampel.

### 2.10.2. Kromatografi Cair Spektrum Massa (LCMS)

Kromatografi Cair Spektrum Massa (LCMS) merupakan suatu teknik analisa kuantitatif menggunakan prinsip dasar pemisahan komponen berdasarkan kelarutan sampel didalam fasa gerak atau pelarut dan didalam media fasa diam. Interaksi yang berbeda dari komponen penyusun sampel akan memberikan waktu retensi yang berbeda pula didalam kolom pemisahan. Teknik ini bisa dijadikan analisa kualitatif maupun kuantitatif. Analisa kualitatif dapat dilihat dari perbedaan puncak-puncak dan bentuk kromatogram serta waktu retensi, sementara itu luas suatu puncak dapat didefinisikan sebagai persentase jumlah komponen penyusun sampel. Kromatografi cair dapat digabungkan dengan spektrum massa, dimana akan dapat dianalisa berat molekul sampel untuk tiap waktu retensi yang berbeda.

Spektroskopi massa merupakan sebuah metode yang penting dalam karakterisasi suatu molekul. Melalui proses pemisahan ion didalam fasa gas dengan perbandingan berat per muatan atau  $m/z$  menggunakan medan magnet (Chisholm, 2010). ESI-MS atau *Electron Spray Injection-Mass Spectra*, adalah metode pengukuran berat molekul komponen sampel dengan cara menembakkan ion-ion bermuatan dan isotopnya dalam tegangan tinggi. Metode *electron spray* merupakan metode yang sangat efisien dalam mentransfer ion kedalam fasa gas dengan limit deteksi mencapai  $10^{-6}$  sampai  $10^{-9}$  molar. Sensitivitas yang tinggi ini bermanfaat dalam mengamati perubahan konsentrasi suatu produk atau reaktan dalam reaksi katalisis. Puncak retensi yang kecil sekalipun akan dapat dianalisa melalui pola isotop yang terlihat pada spektra MS. Gambar 2.12. memperlihatkan lokasi injeksi sampel yang kemudian didalam ruang tersebut ditembakkan ion-ion bermuatan.



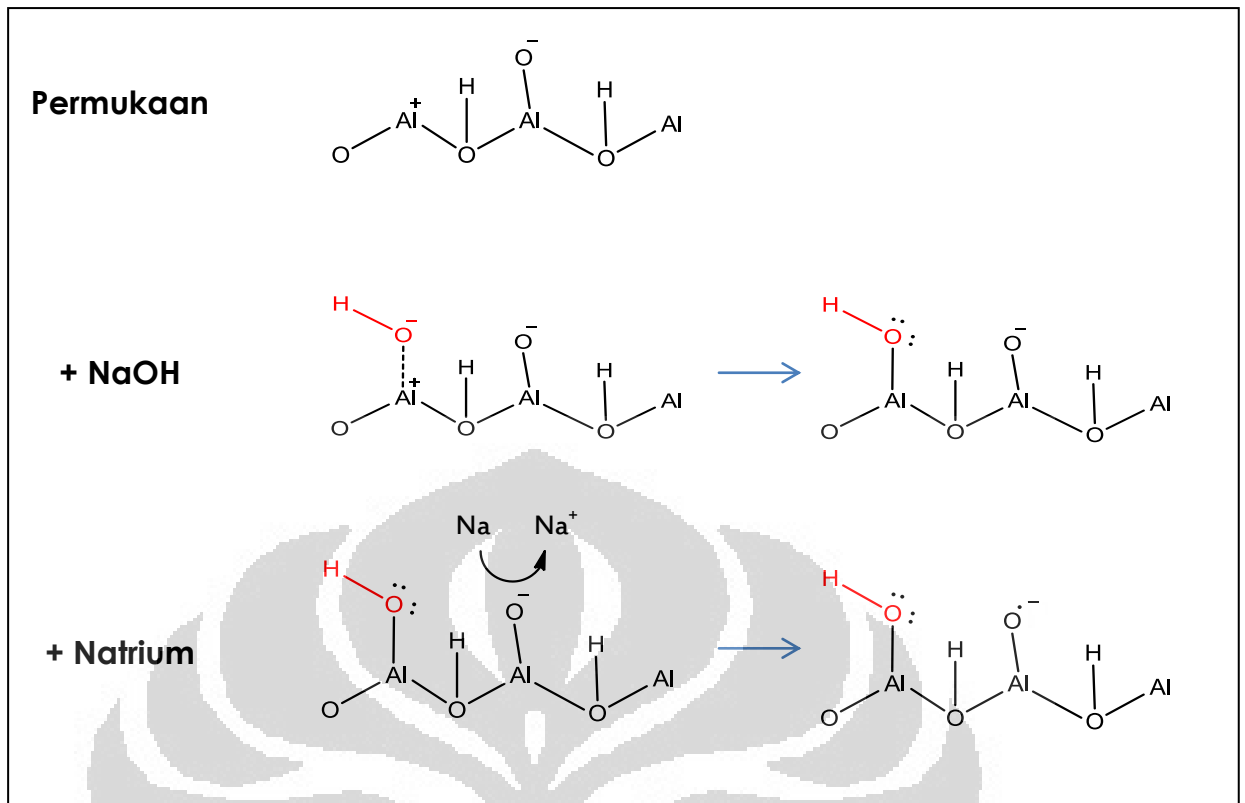
**Gambar 2.12.** Bagian alat dari ESI-MS

Ada banyak ion-ion yang digunakan dalam ESI-MS diantaranya:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  (jenis ion positif);  $Br^-$ ,  $H^-$ , dan  $Cl^-$  (jenis ion negatif). Ion-ion tersebut akan menempel pada molekul sehingga menghasilkan berat yang dapat dihitung oleh detektor instrumen sebagai *ion-adducts* (Huang, 1999).

### **2.10.3. Kebasaan Permukaan Katalis**

Katalis alumina mempunyai sisi-sisi adsorpsi yang heterogen. Pada permukaan  $\gamma$ -alumina terdapat sisi adsorpsi asam dan sisi adsorpsi basa. Sisi-sisi permukaan ini dihasilkan dari dehidroksilasi pada permukaan alumina pada suhu tinggi.

Sisi asam Lewis (sisi yang dapat menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap. Akibat dehidrasi pada suhu yang tinggi akan terbentuk anion oksigen pada permukaan aluminium sebagai sisi basa Lewisnya. Sisi asam Bronsted (sisi yang mendonorkan proton pada alumina digambarkan sebagai ion  $Al^{3+}$  yang mengadsorpsi molekul  $H_2O$  sehingga keelektronegatifan sisi asam Lewis akan menurun karena pasangan elektron bebas oksigen dari molekul air akan disumbangkan ke sisi asam Lewisnya dan muatan negatif oksigen yang berada pada sisi basa menjadi lebih elektronegatif. Gambar 2.13. menggambarkan bagaimana keadaan yang terjadi pada permukaan katalis  $Na/NaOH/Al_2O_3$ .



**Gambar 2.13.** Permukaan alumina pada penambahan NaOH dan logam natrium



## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Alat dan Bahan

##### 3.1.1. Alat

1. Peralatan gelas
2. Timbangan analitik
3. Pompa vakum dan  
Penyaring Buchner
4. pH Meter
5. Kertas pH Universal
6. Botol polipropilen
7. Oven  
(*Food Technology Lab-  
SGU*)
8. Tanur  
(*EnviroLab-SGU*)
9. Difraktometer sinar-X  
(LEMIGAS-Jakarta)
10. LC-MS (PP KIMIA-LIPI)
11. Kertas KLT

##### 3.1.2. Bahan Kimia

1. Eugenol  
(PT. INDESSO)
2. Isoeugenol  
(PT. INDESSO)
3. Metileugenol  
(PT. INDESSO)
4. Metilisoegenol  
(PT. INDESSO)
5. Aluminium *scrap*
6. Asam sulfat p.a (Merck)
7. NH<sub>4</sub>OH 25% p.a (BDH)
8. NaOH padat (Merck)
9. Logam Na (Kimia UI)
10. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck)
11. Gas Nitrogen (99.9% *extra  
pure*)
12. Indikator-indikator  
Hammet (Merck)
13. Benzena (Merck)
14. Sikloheksana (Merck)

### 3.2. Eksperimen

Secara umum, penelitian ini dibagi menjadi 2 tahap besar yaitu pembuatan katalis superbasa dan reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Pembuatan katalis superbasa meliputi pembentukan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atau gamma alumina menggunakan sumber aluminium dari aluminium *scrap*, penambahan NaOH padat dan logam natrium pada suhu tinggi, sampai kepada karakterisasi katalis. Metode pembuatan katalis dan isomerisasi dilakukan berdasarkan metode yang telah dilakukan oleh Nagase, dkk (1974). Sebagian besar kegiatan penelitian ini dilakukan di *Chemistry Laboratory* dan *Pharmaceutical Engineering Laboratory*, Life Sciences Faculty, Swiss German University, BSD City Tangerang.

### 3.3. Pembuatan $\gamma$ -alumina

Pembuatan  $\gamma$ -alumina menggunakan bahan dasar aluminium yang berasal dari Aluminium *scrap* hasil sisa industri manufaktur. Sebanyak 20 gram Aluminium *scrap* ditambahkan 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat panas. Campuran di refluks di dalam lemari asam selama 2 jam pada suhu 300 °C. Setelah dingin, campuran disaring menggunakan sistem vakum. Filtrat yang merupakan Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> kemudian diencerkan dengan air suling lalu diuapkan. Proses ini dilakukan berulang-ulang sampai pH larutan menjadi netral. Kedalam larutan Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> secara perlahan-lahan ditambahkan NH<sub>4</sub>OH 6,4 M sampai terbentuk endapan putih berbentuk gel yang merupakan Al(OH)<sub>3</sub>. Proses ini diamati menggunakan pH meter untuk mengamati perubahan pH pada saat penambahan NH<sub>4</sub>OH. Endapan mulai terbentuk ketika pH larutan mendekati pH netral. Untuk memastikan kemurnian endapan, Al(OH)<sub>3</sub> yang terbentuk dilarutkan kembali dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat. Selanjutnya proses diulang kembali untuk pembentukan endapan putih Al(OH)<sub>3</sub> dengan menambahkan NH<sub>4</sub>OH sampai pH menjadi netral. Gel

putih yang terbentuk kemudian disaring dan dibilas dengan menggunakan air suling dingin. Endapan yang telah dicuci kemudian dimasukkan ke dalam botol polipropilen dan dilanjutkan ke proses *aging* yaitu disimpan di dalam oven suhu 40 °C selama 96 jam, dilanjutkan dengan 96 jam berikutnya di suhu 80 °C. Endapan kemudian segera disaring dan dicuci sampai dipastikan bebas ion  $\text{SO}_4^{2-}$  yang diuji dengan menggunakan larutan  $\text{BaCl}_2$ . Setelah dikeringkan di suhu 120 °C selama 24 jam, endapan ini kemudian disebut boehmite. Boehmite lalu dimasukkan ke dalam tanur untuk dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 18 jam. Kristal putih kemudian didinginkan dalam desikator untuk selanjutnya di karakterisasi dan dipakai untuk pembuatan katalis sebagai  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### **3.4. Pembuatan katalis superbasa**

Pembuatan katalis superbasa  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  menggunakan bahan utama  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis, logam natrium, dan  $\text{NaOH}$  padat. Metode yang digunakan berdasarkan referensi dari Nagase, dkk (1974).

Gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) digunakan setelah proses kalsinasi pada suhu 550°C dengan prosedur sebagai berikut:

Kedalam labu leher tiga, 10 g  $\gamma$ -alumina yang telah dikalsinasi, dipanaskan sambil distir pada suhu 400 °C dalam atmosfer nitrogen. Setelah 2 jam dipanaskan, ditambahkan 1,75 gram  $\text{NaOH}$  pada suhu yang sama sambil diaduk menggunakan stirer sampai  $\text{NaOH}$  meleleh dan teraduk merata ke seluruh bagian gamma alumina. Air yang terbentuk akan dibuang menggunakan aliran nitrogen. Proses pengadukan dilanjutkan selama 20 menit untuk menghasilkan padatan putih. Kemudian, ditambahkan 0,5 gram logam natrium ke dalam campuran dilanjutkan dengan

pengadukan selama 1 jam pada suhu yang sama untuk menghasilkan padatan yang berwarna gelap kehitaman yang memudar menjadi abu-abu.

### 3.5. Karakterisasi basa solid

#### 3.5.1. Kebasaan Hammet

Kebasaan katalis diuji menggunakan metode titrasi asam benzoat yang dilarutkan dalam pelarut nonpolar sikloheksana dengan indikator Hammett yaitu: 4-kloroanilin ( $pK_a=26,5$ ); difenilamin ( $pK_a=22,3$ ), trifenilmetan ( $pK_a=33$ ), dan 4-nitroanilin ( $pK_a=18,4$ ). Indikator tersebut dilarutkan dalam pelarut benzen. Perubahan warna indikator pada permukaan katalis akan menunjukkan kebasaaan katalis. Diharapkan kebasaaan yang diperoleh mencapai angka diatas  $H_- = 26$  (4-kloroanilin) sebagai indikasi kekuatan superbasa katalis.

**Tabel 3.1.** Perubahan warna indikator Hammet pada permukaan katalis

Indikator	$H_-$	Warna Sebelum Reaksi	Warna Sesudah Reaksi
4-nitroaniline	18.4	Kuning	Oranye
Diphenylamine	22.3	Tidak berwarna	Merah muda
4-chloroaniline	26.5	Tidak berwarna	Biru
Triphenylmethan	33.0	Tidak berwarna	Merah bata

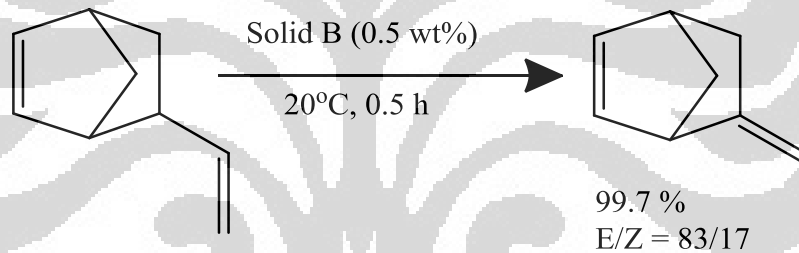
#### 3.5.2. Profil XRD

Profil XRD gamma alumina dan basa solid yang dihasilkan diukur menggunakan *X-ray diffractometer*. Pengukuran ini perlu dilakukan karena karakter dari basa solid sangat bergantung pada struktur awal dari alumina yang digunakan. Evaluasi nilai sudut difraksi  $2\theta$  dan persentase intensitas

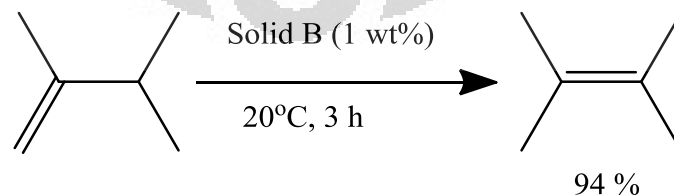
puncak akan dibandingkan dengan standar dari International Centre for Diffraction Data dan laporan dari Nagase, dkk (1974).

### 3.6. Prosedur reaksi isomerisasi eugenol

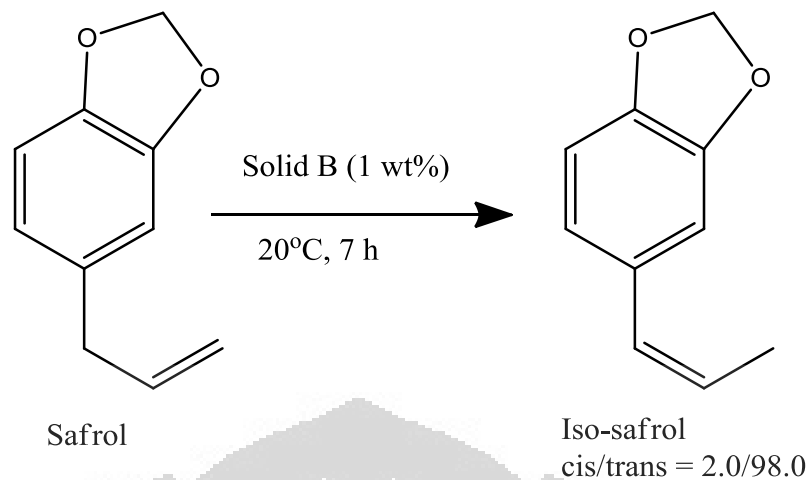
Reaksi isomerisasi dilakukan didalam sistem dimana campuran heterogen diaduk pada suhu ruang dalam atmosfer nitrogen. Dilakukan percobaan reaksi berdasarkan referensi dari percobaan Suzukamo, dkk (1971) yaitu reaksi-reaksi isomerisasi ikatan rangkap pada senyawa-senyawa olifenik menggunakan katalis heterogen superbasa seperti reaksi pada:



**Gambar 3.1.1.** Isomerisasi 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene menjadi 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene



**Gambar 3.1.2.** Isomerisasi 2,3-dimetilbutene-1 menjadi 2,3-dimetilbutene-2



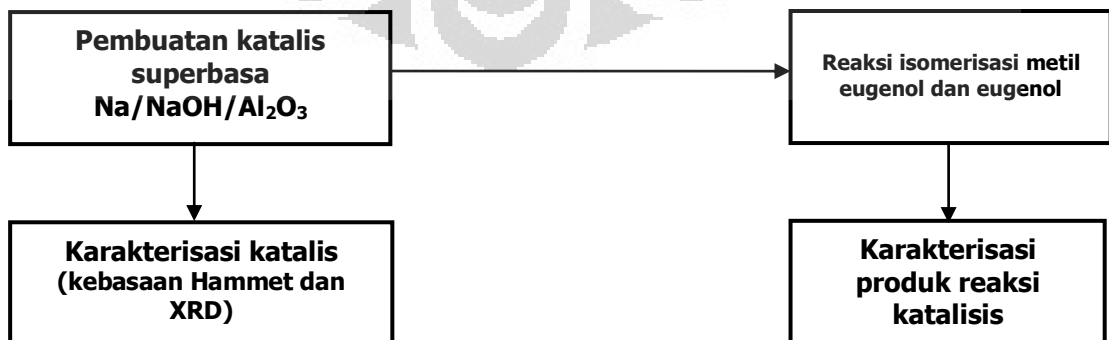
**Gambar 3.1.3.** Isomerisasi senyawa safrol menjadi iso-safrol.

### 3.7. Karakterisasi produk isoeugenol

Sebagai analisis produk pembentukan isomer ikatan rangkap dari eugenol menjadi isoeugenol, digunakan analisis Kromatografi Lapis Tipis (KLT), analisis instrumen LC-MS, dan NMR. Diharapkan akan didapatkan informasi produk yang akurat menggunakan parameter yang optimum.

### 3.8. Diagram alir penelitian

Secara singkat, metodologi penelitian dapat digambarkan sebagai berikut:



**Gambar 3.2.** Skema umum penelitian

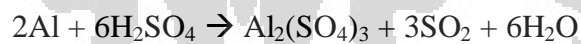
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4. 1. Pembuatan gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Gamma alumina dibuat dengan menggunakan bahan dasar aluminium. Dalam penelitian ini aluminium berasal dari aluminium *scrap* sisa hasil proses produksi dalam industri otomotif/manufaktur.

*Al-scrap* dilarutkan dalam asam sulfat pekat panas, kemudian direfluks selama 2 jam menghasilkan larutan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Dalam proses ini terjadi reaksi oksidasi logam aluminium menjadi kation  $\text{Al}^{3+}$ . Setelah proses pemisahan dari padatan pengotor, dan pengenceran, pH dinetralkan menggunakan penambahan air yang dilanjutkan dengan penguapan sehingga ion sulfat dapat keluar dalam bentuk gas  $\text{SO}_2$  sesuai reaksi berikut:

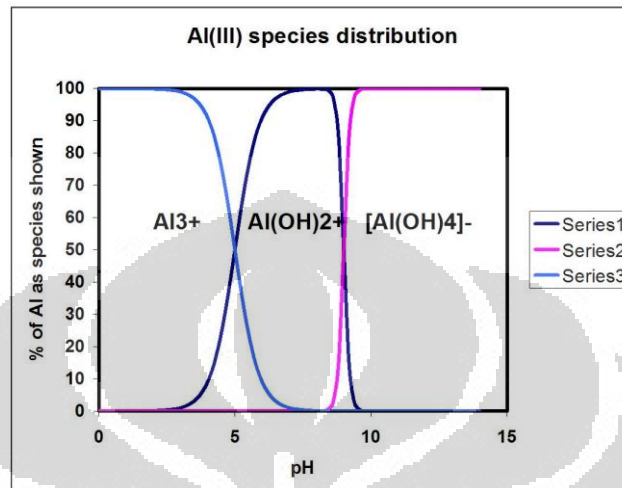


Kemudian larutan  $\text{Al}^{3+}$  ditambahkan  $\text{NH}_4\text{OH}$  sambil diaduk sehingga membentuk padatan berupa gel berwarna putih yaitu senyawa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Gambar 4.1).



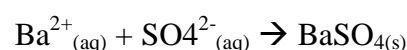
**Gambar 4.1.** Endapan putih  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Proses pengendapan  $\text{Al(OH)}_3$  terjadi di pH sekitar 7-9. Reaksi antara  $\text{Al}^{3+}$  dan  $\text{OH}^-$  merupakan reaksi yang sangat bergantung pada pH larutan. Gambar 4.2. memperlihatkan perubahan yang terjadi pada ion  $\text{Al}^{3+}$  dengan perubahan pH.



**Gambar 4.2.** Distribusi  $\text{Al}^{3+}$  dengan adanya perubahan pH

Setelah semua endapan  $\text{Al}^{3+}$  selesai diendapkan, padatan kemudian disimpan didalam botol polipropilen/PP dan dilakukan proses *aging* di suhu  $40^\circ\text{C}$  dan  $80^\circ\text{C}$  masing-masing 96 jam berturut-turut dengan tujuan untuk menghasilkan boehmite yang lebih kristalin. Setelah di *aging*, endapan disaring dan dibilas air sampai bebas dari ion sulfat. Padatan harus dipastikan bebas ion sulfat karena akan dapat mengganggu struktur dan sifat alumina yang diinginkan. Pengujian bebas sulfat dilakukan dengan menambahkan larutan  $\text{BaCl}_2$  ke dalam filtrat penyaringan dengan prinsip reaksi:

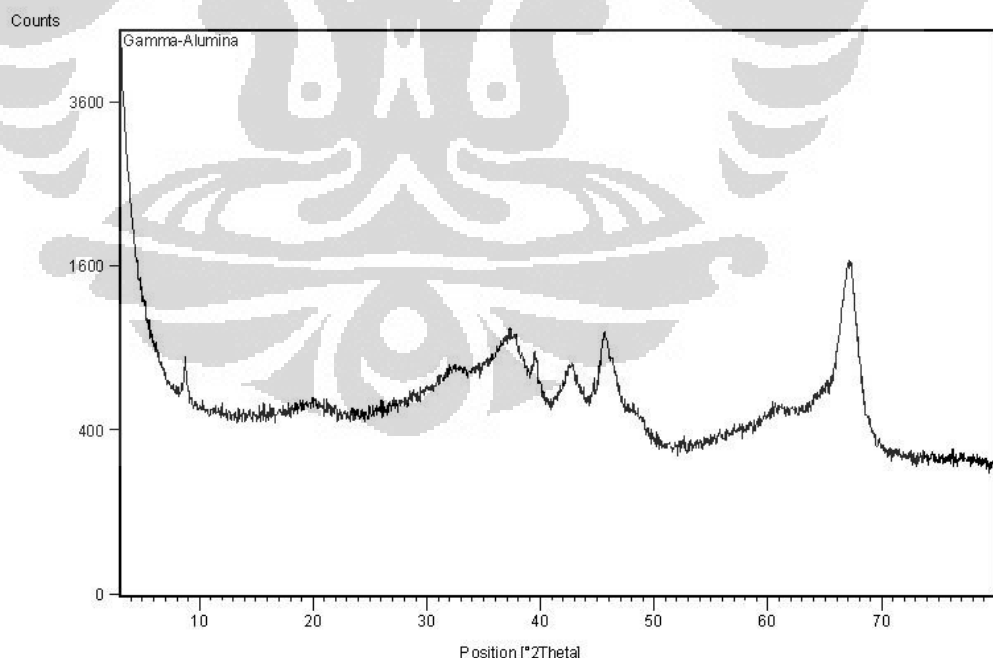


Boehmite atau endapan putih  $\text{Al(OH)}_3$  kemudian dikeringkan pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 24 jam dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  di dalam tanur selama



18 jam. Kalsinasi adalah proses pemberian panas (*thermal treatment*) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya proses dekomposisi termal serta penghilangan fraksi-fraksi volatil. Proses kalsinasi bertujuan untuk memperoleh oksida logam dengan cara menghilangkan molekul air yang terdapat pada struktur padatan dan meningkatkan kekuatan katalis sehingga katalis menjadi lebih kristalin. Perbedaan suhu pada proses kalsinasi ini akan menghasilkan perbedaan jenis alumina yang terbentuk. Contohnya, pada suhu 550°C ini, terbentuk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sedangkan di suhu di atas 900°C akan menjadi  $\Theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan sifat dan struktur kristal yang bisa sangat berbeda.

Berdasarkan hasil pengukuran Difraksi Sinar-X seperti dapat dilihat dari Gambar 4.3, gamma alumina telah berhasil dibuat sesuai dengan yang diharapkan berdasarkan referensi gamma alumina yang sudah pernah dibuat oleh industri kimia.



**Gambar 4.3.** Difraktogram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hasil difraktogram memiliki kemiripan puncak dengan penelitian pembuatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sebelumnya oleh Suzukamo, dkk (1971). Analisis berdasarkan data puncak difraktogram, terdapat hasil nilai d yang sangat dekat dengan nilai d difraktogram standar International Centre of Diffraction Data untuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tabel 4.1. menggambarkan perbandingan tersebut.

**Tabel 4.1.** Data difraksi sinar-X  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis dengan standar ICDD

Puncak	Standar			Hasil Sintesis		
	2 $\theta$ (deg)	d (Å)	Intensitas (%)	2 $\theta$ (deg)	d (Å)	Intensitas (%)
1	32.378	4.461	12	32.476	4.406	8.84
2	37.440	2.765	25	37.743	2.757	11.34
3	39.553	2.326	36	39.536	2.383	31.38
4	46.197	2.273	32	45.603	2.279	21.38
5	61.308	1.965	78	61.076	1.989	43.01
6	67.312	1.391	100	67.256	1.391	100.00

#### 4. 2. Pembuatan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pembuatan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  menggunakan bahan utama  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis, logam natrium, dan NaOH padat. Metode yang digunakan berdasarkan referensi dari Nagase, dkk (1974) yang secara umum katalis dapat dibuat dengan cara memanaskan suatu logam alkali, suatu hidroksida logam alkali, dan alumina pada temperatur yang lebih tinggi dari titik leleh logam alkali tersebut.

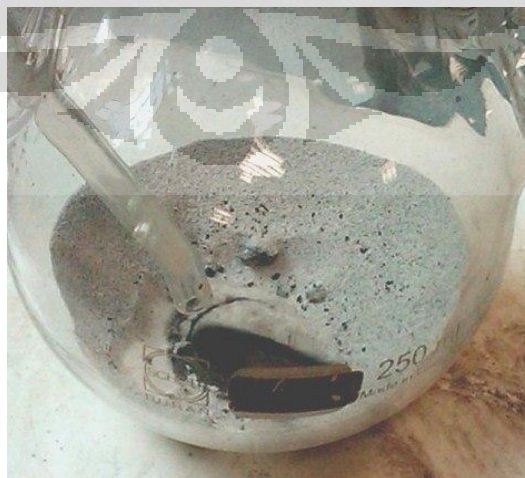
Gamma alumina dipanaskan pada suhu 400°C dan selanjutnya reaksi berjalan pada suhu tersebut. Di suhu ini logam natrium yang memiliki titik leleh 97.8°C dan

NaOH padat yang memiliki titik leleh  $318^{\circ}\text{C}$  akan berada dalam fasa cair atau meleleh sehingga reaksi akan menjadi lebih homogen. Reaksi dilakukan dalam atmosfer gas nitrogen untuk mencegah terjadinya oksidasi pada logam natrium, menghilangkan uap-uap air yang dapat bereaksi dengan natrium juga mempengaruhi kondisi permukaan alumina.

Setelah alumina, logam natrium, dan NaOH bercampur sesuai prosedur, warna campuran akan berubah menjadi hitam atau abu-abu tua (Gambar 4.4.a) yang kemudian perlahan-lahan berubah menjadi lebih terang (Gambar 4.4.b).

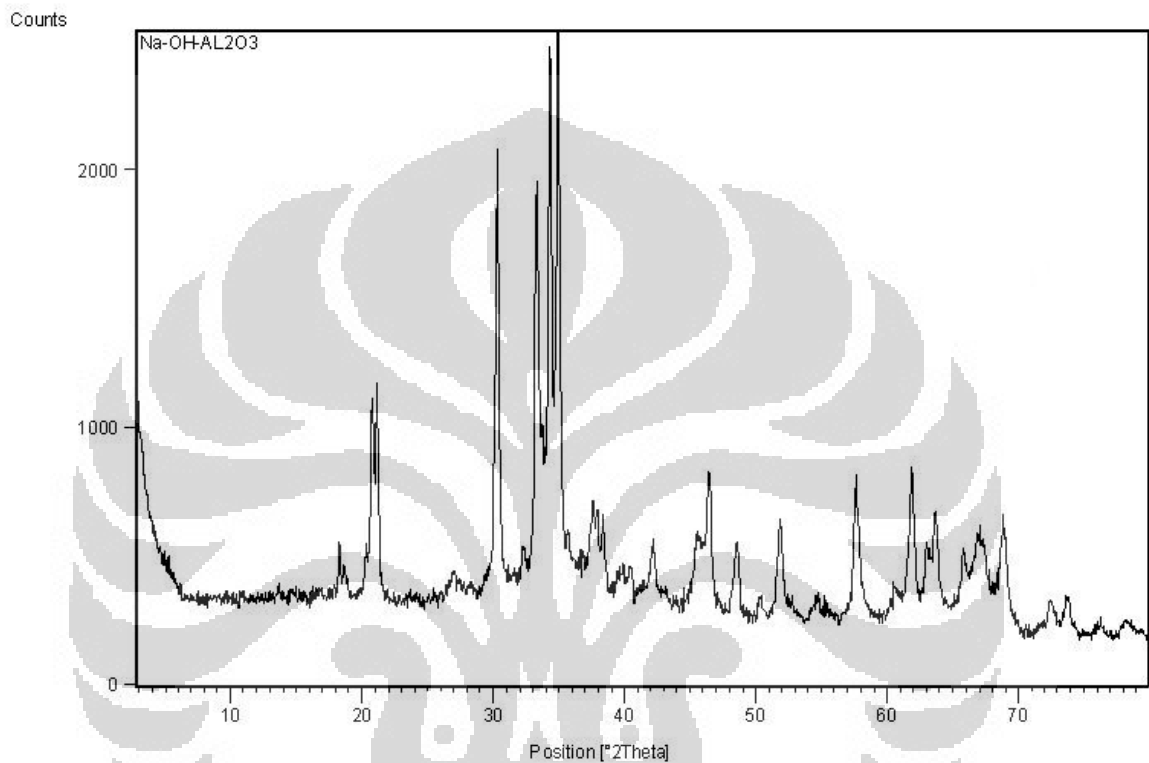


**Gambar 4.4.a.** Awal pencampuran  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NaOH, dan Na



**Gambar 4.4.b.** Campuran  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , NaOH, dan Na diakhir reaksi

Katalis yang sudah terbentuk kemudian dikeringkan dalam desikator untuk mencegah absorpsi molekul air saat penyimpanan. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan Difraksi Sinar X dengan hasil difraktogram pada Gambar 4.5.



**Gambar 4.5.** Difraktogram katalis Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasil sintesis

Difraktogram yang dihasilkan relevan dengan difraktogram yang dihasilkan oleh Suzukamo, dkk (1971) dan Nagase, dkk (1974) (Tabel 4.2). Terdapat nilai-nilai  $2\theta$  yang identik dengan hasil XRD katalis yang pernah dibuat dengan puncak tertinggi pada sudut difraksi katalis hasil sintesis  $2\theta = 34.9$  sedangkan pada standar  $2\theta = 35.0$ .

**Tabel 4.2.** Data difraksi sinar-X  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis dengan standar Nagase et al.

Puncak	Standar (Nagase et al.)			Hasil Sintesis		
	$2\theta$ (deg)	d (Å)	Intensitas (%)	$2\theta$ (deg)	d (Å)	Intensitas (%)
1	21,0	4,159	28.57	21,1847	4,194	36.50
2	30,0	2,918	85.71	30,3250	2,948	79.50
3	33,2	2,683	71.43	33,3000	2,691	72.07
4	34,3	2,613	100.00	34,3483	2,611	94.39
5	35,0	2,574	100.00	34,9317	2,569	100.00
6	38,4	2,350	21.43	38,3525	2,347	13.44
7	47,0	1,979	21.43	46,4196	1,956	25.32
8	56,9	1,584	28.57	57,5762	1,601	23.43
9	61,7	1,498	21.43	61,8305	1,501	25.78
10	68,5	1,359	92.86	68,8502	1,364	19.44

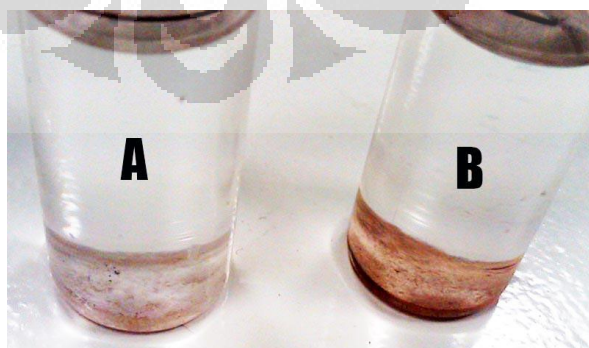
Dengan membandingkan puncak-puncak utama difraktogram katalis hasil reaksi dengan standar Suzukamo, dkk (1971) dan Nagase, dkk (1974), maka disimpulkan bahwa katalis Na/NaOH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  berhasil disintesis. Membandingkan difraktogram  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gambar 4.3.) dan Na/NaOH/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Gambar 4.5.) terlihat bahwa struktur gamma alumina sudah tidak terlihat lagi atau terdistorsi setelah sintesis katalis dengan penambahan logam natrium dan NaOH.

Berbeda dengan katalis hasil sintesis, efek katalitik yang rendah ditunjukkan oleh katalis yang identik yaitu Na/NaOH/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dibuat menggunakan bahan dasar  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang pernah dibuat oleh Suzukamo, dkk (1974), dimana didalam

difraktogramnya masih terdapat puncak yang menunjukkan logam natrium di  $2\theta = 28-29$ . Pada difraktogram katalis hasil sintesis, tidak terlihat adanya puncak di area tersebut sehingga dapat disimpulkan bahwa logam natrium pada katalis hasil sintesis telah terdispersi didalam alumina dan tidak lagi dalam bentuk logamnya melainkan telah mendonorkan elektronnya.

Dispersi logam natrium kedalam padatan alumina selain dapat membuat adsorbat-adsorbat menjadi lebih tidak stabil sehingga tidak mengganggu sisi aktif, juga membuat permukaan katalis menjadi lebih basa dengan cara logam natrium mendonorkan elektronnya kepada sisi aktif katalis. Sisi aktif katalis merupakan suatu basa lewis yaitu penyedia pasangan elektron bebas yang mampu berinteraksi dengan suatu asam.

Katalis superbasa selanjutnya diuji kebasaannya menggunakan metode Hammett. Dengan berbasis titrasi asam benzoat yang dilarutkan dalam sikloheksana, perubahan warna indikator yang terjadi akan menandakan kebasaan Hammett ( $H_{-}$ ) katalis tersebut. Perubahan warna terjadi pada indikator Trifenilmetan (TFM) yang menandakan kebasaan katalis diatas 33 ( $H_{-} \geq 33$ ). Perubahan warna yang terjadi sebelum dan sesudah titrasi ditunjukkan pada Gambar 4.6.

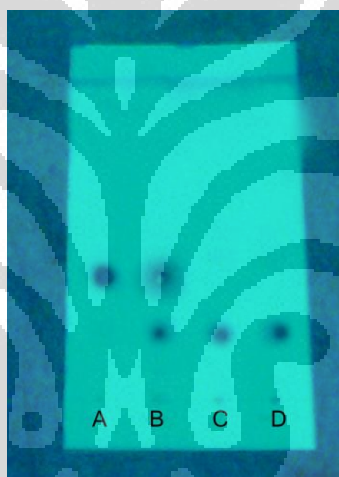


**Gambar 4.6.** Perubahan warna pada permukaan katalis dengan indikator TFM

(A) Sebelum titrasi trifenilmetan; (B) Setelah titrasi

### 4. 3. Uji pendahuluan: Isomerisasi metil eugenol menjadi metil isoeugenol

Berdasarkan Nagase, dkk (1974), metil eugenol dapat menjalani reaksi isomerisasi penggeseran ikatan rangkap menggunakan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaksi dilakukan pada suhu ruang dalam atmosfer inert gas nitrogen. Sebanyak 5 gram metil eugenol ditambahkan 1 gram katalis sambil diaduk. Setelah 2 jam dilakukan uji kromatografi lapis tipis dengan fasa diam silica gel dan fasa gerak campuran n-heksan : etil asetat (7:3). Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.7.

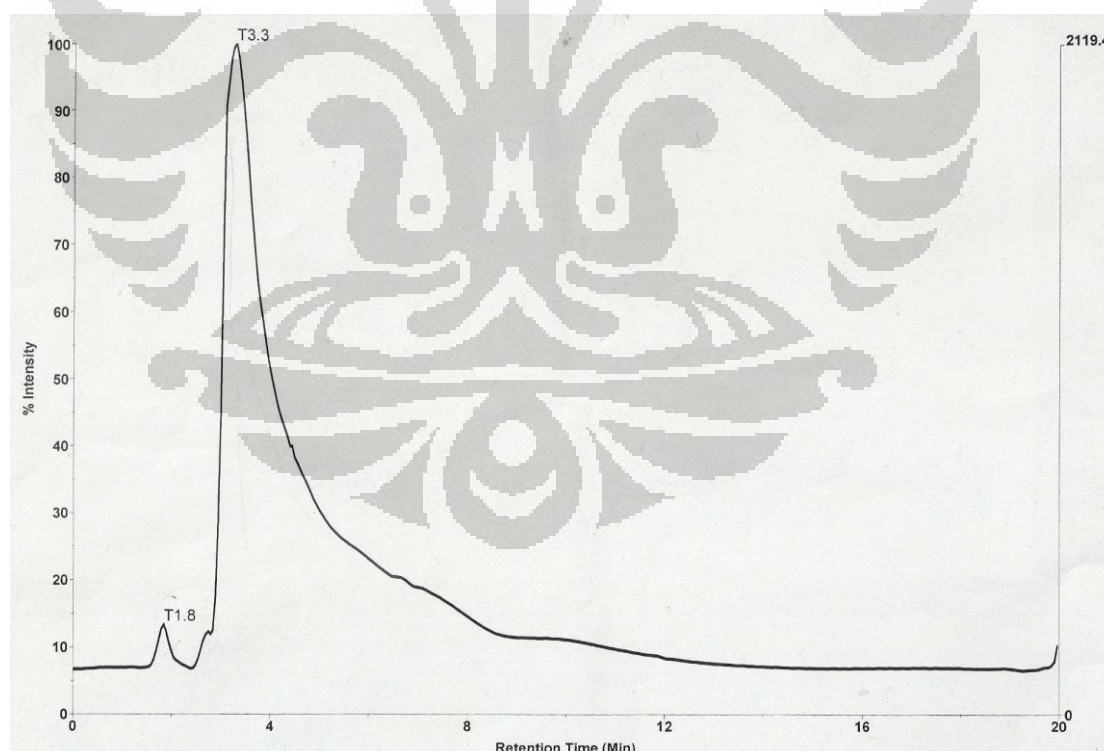


**Gambar 4.7.** Hasil KLT reaksi isomerisasi metil eugenol

Berdasarkan hasil KLT dapat diduga bahwa produk hasil reaksi katalisis superbasa metil eugenol menghasilkan senyawa baru yaitu metil isoeugenol. Pada pelat silica gel diteteskan 4 buah spot masing-masing adalah **A** (metil eugenol-sebelum reaksi), **B** (campuran antara metil eugenol sebelum reaksi dan sample hasil reaksi katalisis), **C** (sample hasil reaksi katalisis) dan **D** (standar metil isoeugenol). Terlihat bahwa produk hasil reaksi menghasilkan spot baru dengan Rf lebih rendah

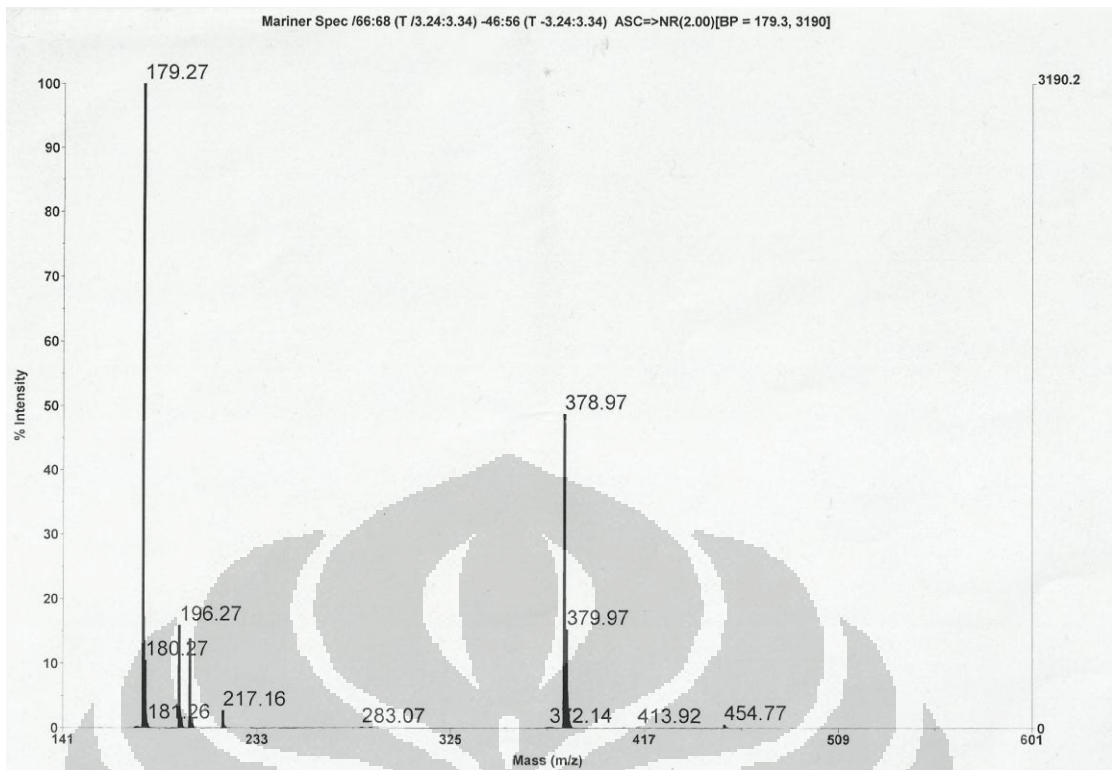
dari Rf metil eugenol. Saat ditetaskan bersama-sama dalam satu spot B, dua senyawa tersebut terpisah karena memiliki interaksi yang berbeda dengan fasa gerak.

Untuk memastikan senyawa yang terbentuk, dilakukan uji menggunakan LCMS. Dari data kromatogram terlihat sebuah puncak dominan dengan waktu retensi 3.3 menit dengan persentase sebesar 95.23% (Gambar 4.8.a). Fraksi tersebut kemudian dianalisa berat molekulnya menggunakan spektrum masa ESI atau *electron spray injection* (Gambar 4.8.b) dan dari perhitungan *ion-adducts* dianalisa bahwa senyawa tersebut memiliki berat molekul sekitar 178 g/mol. Senyawa baru yang terlihat pada hasil KLT memiliki berat molekul sama dengan metil eugenol (MR=178,23 g/mol) membuktikan bahwa reaksi katalisis dengan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat menghasilkan isomer metileugenol yaitu metil isoeugenol.



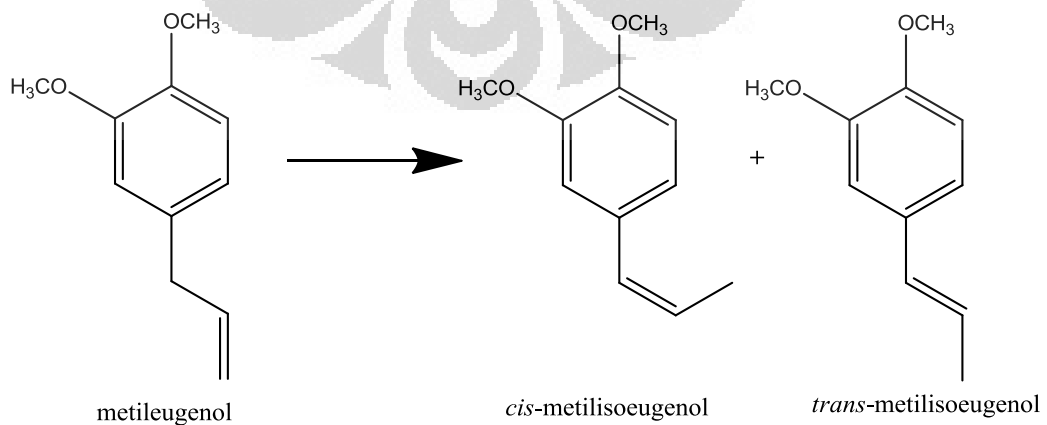
**Gambar 4.8.a.** Kromatogram LC hasil reaksi metileugenol dengan superbasa





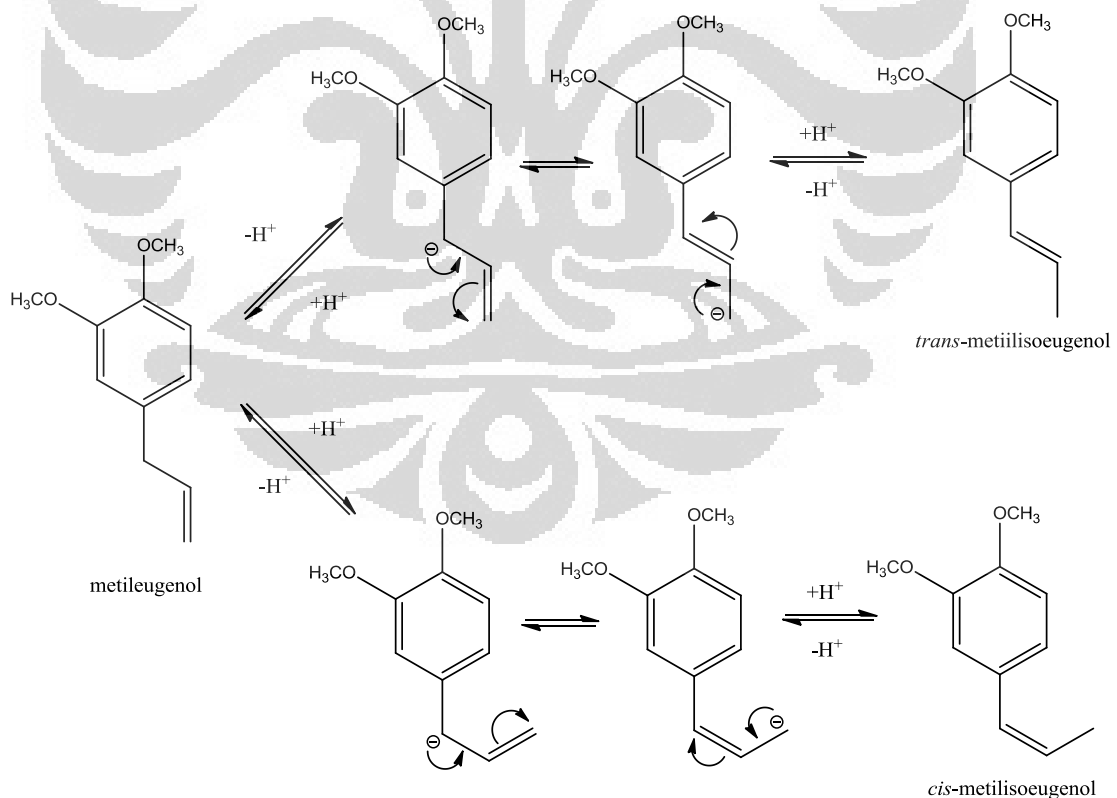
**Gambar 4.8.b.** Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 3.3

Reaksi isomerisasi metil eugenol menjadi metil isoeugenol (Gambar 4.9) merupakan salah satu reaksi yang dapat dilakukan dengan bantuan katalis superbasa heterogen Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Penelitian sebelumnya oleh Sukuzamo, dkk (1971), menyatakan bahwa ikatan rangkap pada senyawa hidrokarbon mampu digeser ke atom karbon yang bersebelahan dengan karbon ikatan rangkap.



**Gambar 4.9.** Isomerisasi metil eugenol menjadi metil isoeugenol

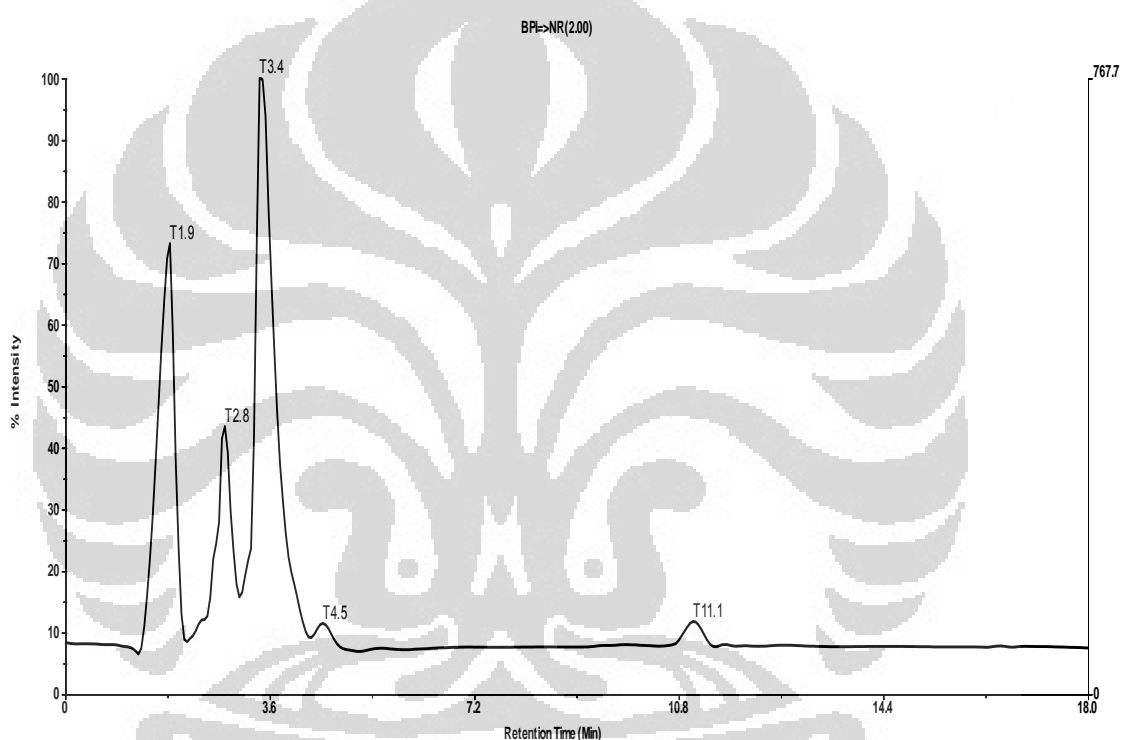
Beberapa contoh reaksi isomerisasi pergeseran ikatan rangkap telah dilakukan diantaranya 5-vinylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene menjadi 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene, safrol menjadi iso-safrol, dan metil eugenol menjadi metil isoeugenol. Reaksi-reaksi tersebut berlangsung melalui mekanisme penyerangan proton oleh sisi aktif basa pada katalis. Gambar 4.10. menerangkan mekanisme yang terjadi pada saat reaksi metil eugenol dengan katalis superbasa. Diawali oleh penarikan hidrogen pada gugus alkenil oleh sisi basa dari katalis sehingga menghasilkan anion alil. Atom hidrogen metilen tersebut memiliki sifat lebih asam dibandingkan dengan hidrogen yang lain pada struktur metil eugenol. Selain itu, karbanion yang terbentuk cukup stabil akibat adanya resonansi ikatan rangkap pada propenil. Kemudian dengan penyerangan anion alil kepada hidrogen kation akan menghasilkan isomer *cis* dan *trans*-metil isoeugenol.



**Gambar 4.10.** Mekanisme reaksi isomerisasi metil eugenol

#### 4.4. Reaksi isomerisasi eugenol

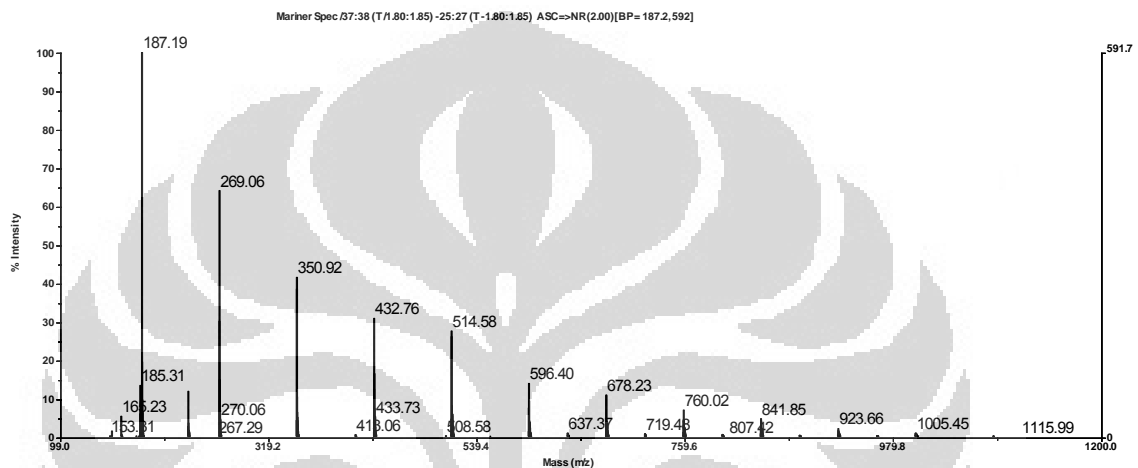
Berdasarkan reaksi yang terjadi pada metil eugenol menghasilkan isomer metil isoeugenol, reaksi analog antara eugenol dan katalis dilakukan dalam kondisi yang sama. Dengan mekanisme yang anion alil yang identik, diharapkan terjadi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dimana terjadi perpindahan ikatan rangkap. Gambar 4.11. merupakan hasil pemisahan berdasarkan waktu retensi didalam kolom kromatografi cair (LCMS) hasil reaksi eugenol dengan katalis superbasa Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



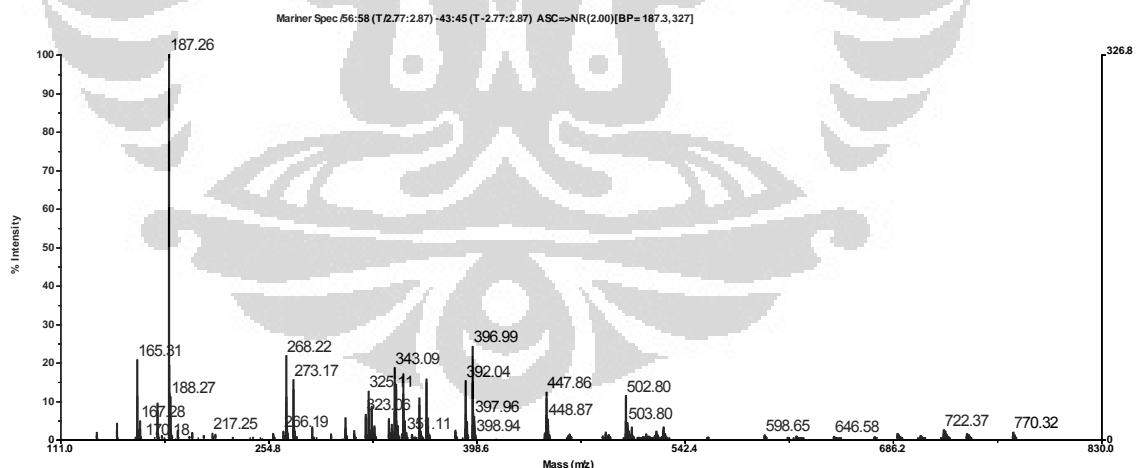
**Gambar 4.11.** Kromatogram LC hasil reaksi eugenol dengan superbasa

Berdasarkan kromatogram LC pada Gambar 4.11, terlihat ada 3 puncak yang dominan yaitu dengan waktu retensi masing-masing 1.9, 2.8, dan 3.4. Gambar 4.11.a. dan 4.11.b. menjelaskan melalui spektra massa *electron spray* bahwa senyawa dengan waktu retensi 1.9 memiliki berat molekul sebesar 164 g/mol. Puncak selanjutnya yang memiliki waktu retensi 2.8 berdasarkan analisa spektra massa *electron spray* disimpulkan bahwa senyawa tersebut merupakan isomer dari senyawa dengan waktu

retensi 1.9 karena memiliki berat molekul yang sama, yaitu 164 g/mol. Berdasarkan analisa standar eugenol, maka disimpulkan bahwa senyawa dengan waktu retensi 1.9 dan 2.8 masing-masing adalah eugenol dan isoeugenol. Hasil konversi isomerisasi tidak sebaik pada metil eugenol dimana hanya didapatkan isoeugenol sebanyak 14.3% dibandingkan dengan konversi metil eugenol menjadi metil isoeugenol sebesar 95.23%. Eugenol yang masih bersisa atau tidak bereaksi sebanyak 32.5%.



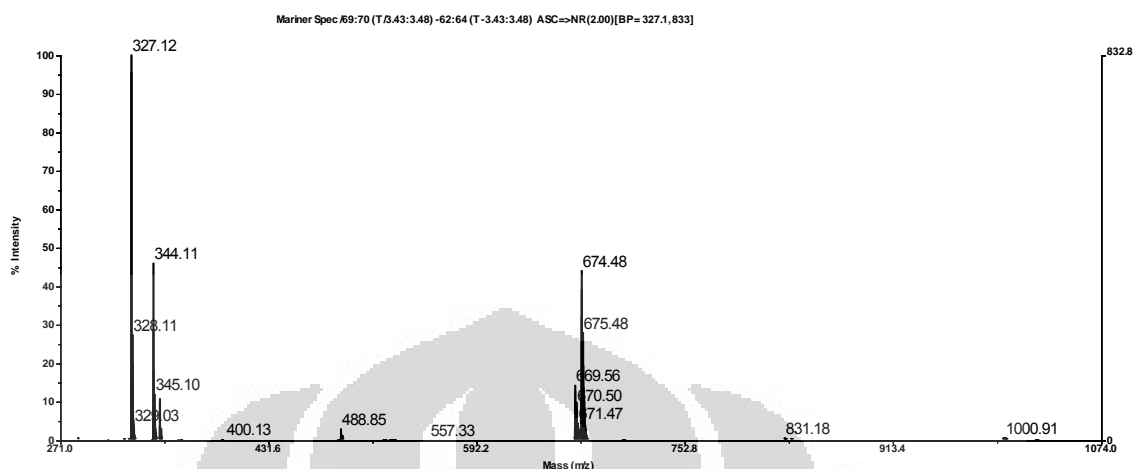
**Gambar 4.11.a.** Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 1.9



**Gambar 4.11.b.** Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 2.8

Fakta selanjutnya adalah kemunculan puncak dengan intensitas yang paling tinggi pada waktu retensi 3.4. Berdasarkan analisa spektra massa *electron spray*

(Gambar 4.11.c), berat molekul untuk senyawa tersebut adalah 326 g/mol yang merupakan dimer dari eugenol yaitu dehidrodieugenol.



**Gambar 4.11.c.** Spektrum massa metode ESI untuk puncak waktu retensi 3.4

Kemunculan data ini kemudian mengarah kepada analisis lebih lanjut mengenai mekanisme reaksi dimerisasi dan bentuk struktur molekul senyawa dimer tersebut. Reaksi dimerisasi secara umum terjadi karena penggabungan 2 molekul yang sama (monomer) melalui mekanisme radikal yang terdiri dari tiga tahap yaitu inisiasi (pemulaan), propagasi (perambatan), dan terminasi (pengakhiran). Inisiasi merupakan awal pembentukan radikal bebas dengan bantuan katalis, lalu setelah pembentukan awal dilanjutkan dengan propagasi (perambatan) radikal bebas pada seluruh senyawa, dan akhirnya terminasi yaitu pengakhiran radikal bebas dan membentuk produk yang diinginkan (Fessenden dan Fessenden, 1986).

Radikal bebas adalah atom atau molekul yang memiliki satu atau lebih elektron tak berpasangan dan bersifat dapat menarik elektron dari senyawa lain sehingga terbentuk radikal bebas yang baru. Reaksi ini berjalan terus menerus sehingga dapat dianggap sebagai suatu reaksi rantai. Reaksi rantai ini akan

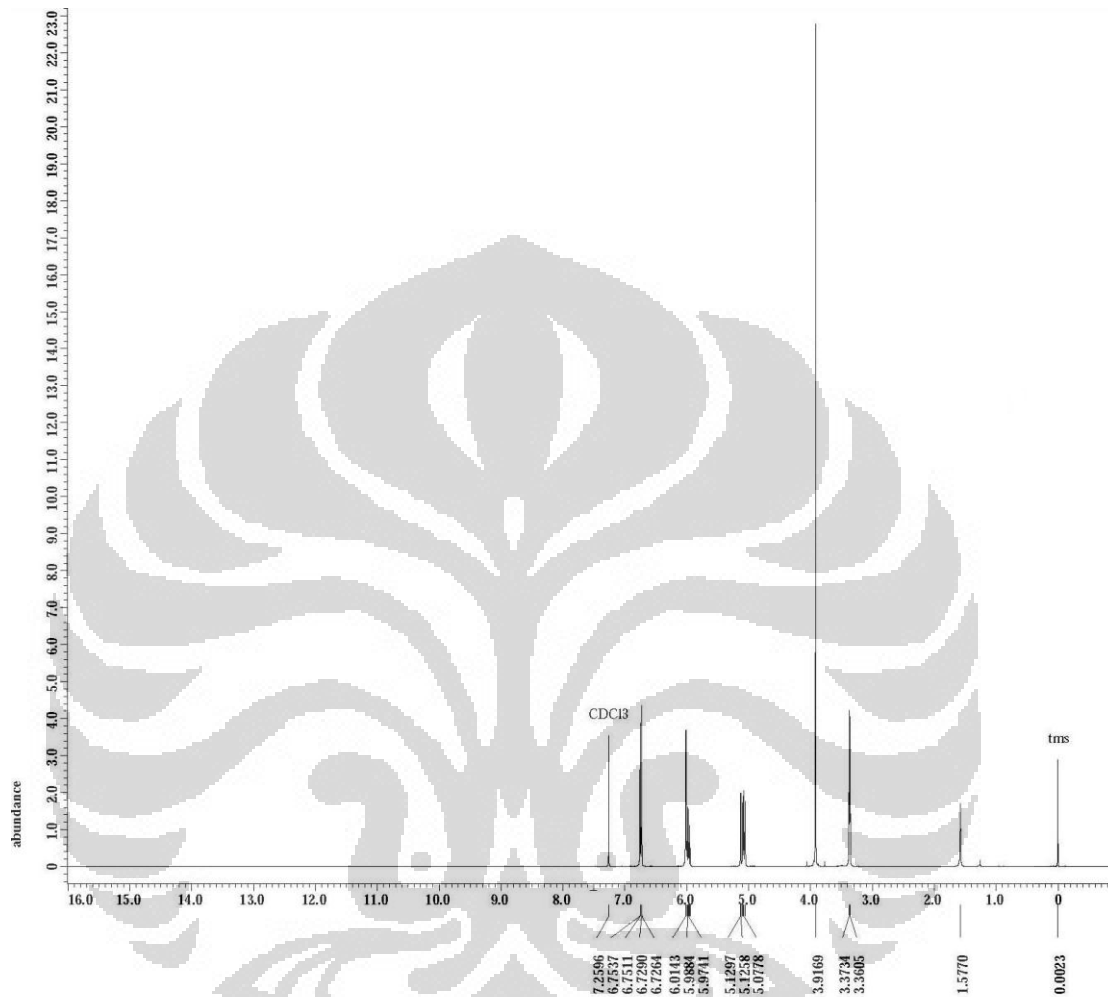
berhenti bila radikal bebas hilang akibat reaksi radikal bebas lain atau oleh senyawa antioksidan. Contoh radikal bebas atau sering juga disebut Senyawa Oksigen Radikal (SOR) adalah radikal peroksil ( $\text{ROO}\cdot$ ), hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ), anion superoksida ( $\cdot\text{O}_2$ ) dan hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Fessenden dan Fessenden, 1986).

Reaksi eugenol dengan katalis superbasa pada penelitian ini awalnya bertujuan untuk isomerisasi menjadi isoeugenol. Sementara itu, reaksi dimerisasi menghasilkan produk yang lebih banyak yaitu 50.6%. Produk reaksi yang berwarna kuning pekat (Gambar 4.12) kemudian diuapkan dengan etanol. Setelah kering menghasilkan padatan kuning yang kemudian dibilas dengan etanol sampai warnanya menjadi kuning pucat. Padatan tersebut kemudian dianalisa menggunakan H-NMR dan C-NMR untuk mengetahui struktur senyawa yang terbentuk.

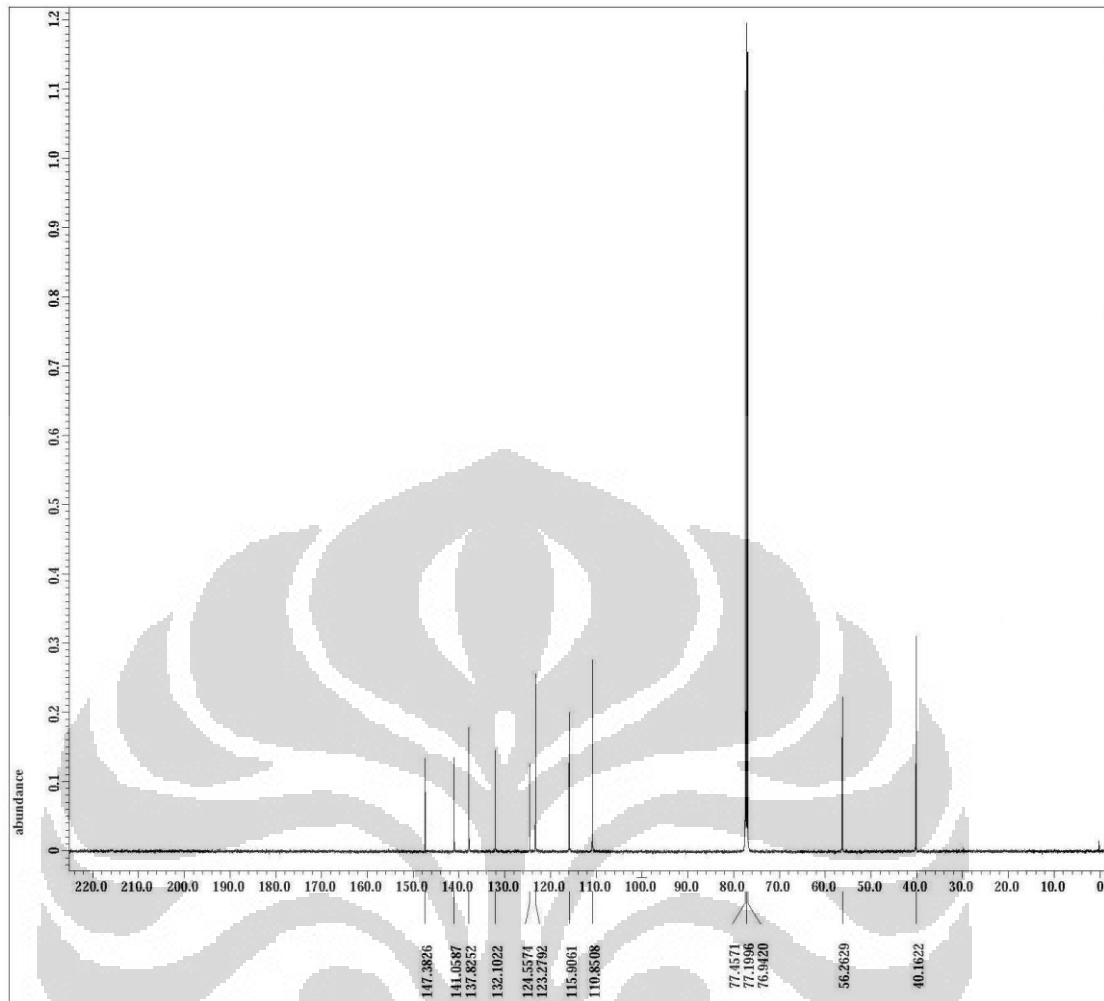


**Gambar 4.12.** Produk reaksi isomerisasi eugenol

Analisa NMR dilakukan di Puslit Kimia LIPI, PUSPIPTEK. Padatan murni hasil reaksi menghasilkan spektrum H-NMR (Gambar 4.13.) dan spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR (Gambar 4.14).



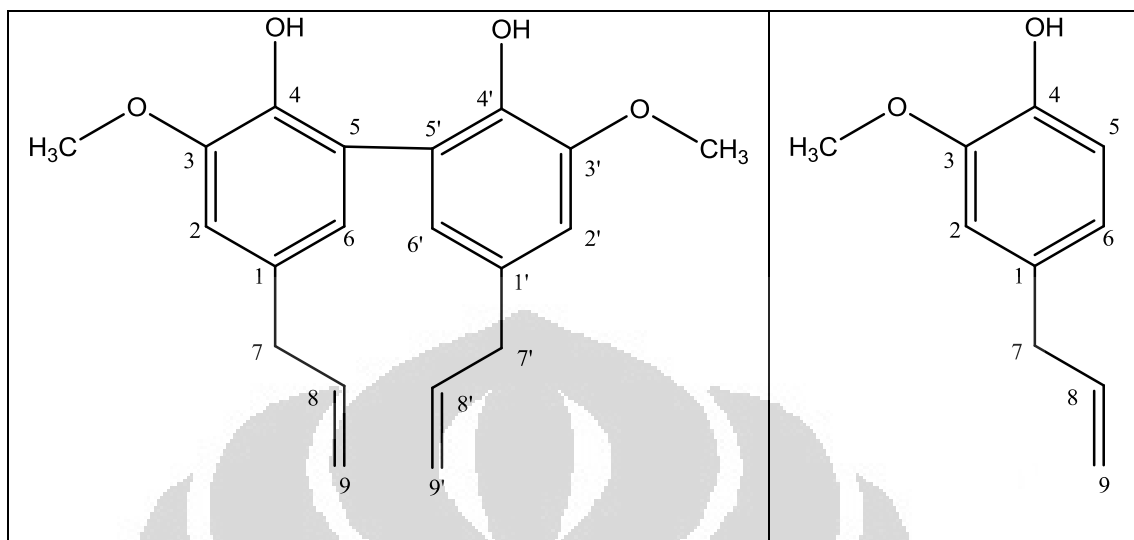
**Gambar 4.13.** Spektrum H-NMR hasil reaksi katalisasi



**Gambar 4.14.** Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR hasil reaksi katalisis

Dari data H-NMR dan  $^{13}\text{C}$ -NMR dapat dianalisis dari pergeseran kimia kedua spektrum tersebut. Dengan membandingkan dengan spektrum NMR eugenol standar dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi katalis eugenol sudah berubah menjadi senyawa lain yaitu dimer eugenol. Hal ini dibuktikan dengan perubahan pergeseran kimia pada  $^{13}\text{C}$ -NMR.





**Gambar 4.15.a.** Prediksi struktur dimer eugenol hasil reaksi

**Gambar 4.15.b.** Struktur eugenol standar

**Tabel 4.3.** Pergeseran kimia H-NMR hasil reaksi, dan referensi dimer eugenol

Pergeseran Kimia H-NMR (ppm)			Posisi proton berdasarkan Gambar 4.15
Standar eugenol	Hasil reaksi	Referensi Dimer Eugenol*	
8,2639	-	-	1H, d, H-5 (Gambar 4.15.b)
6,8339	6,7537	6,75	2H, d, H-2,2'
6,8180	6,7511	6,72	2H,d, H-6,6'
5,9343	5,9741	5,98	2H, m, CH-8,8'
5,0640	5,1297	5,11	2H, dd, CH <sub>2</sub> -H-9,9'
5,0335	5,0778	5,06	2H, dd, CH <sub>2</sub> -H-9,9'
3,2991	3,3605	3,36	4H, d, CH <sub>2</sub> -7,7'
3,8772	3,9196	3,91	6H, s, OCH <sub>3</sub>

\*Miyazawa and Hisama (2002)

**Tabel 4.4.** Pergeseran kimia C-NMR , hasil reaksi, dan referensi dimer eugenol

Pergeseran Kimia C-NMR (ppm)			Posisi atom karbon berdasarkan Gambar 4.15
Standar eugenol	Hasil reaksi	Referensi Dimer Eugenol*	
146,7506	147,3826	147,2	C-3,3'
144,1467	141,0587	140,9	C-4,4'
138,1185	137,8582	137,6	C-8,8'
132,1093	132,1022	131,9	C-1,1'
121,4169	124,5574	124,4	C-5,5'
115,7034	123,2792	123,1	C-6,6'
114,6256	115,9061	115,7	C-9,9'
111,4207	110,8505	110,7	C-2,2'
56,0126	56,2629	56,1	O-CH <sub>3</sub>
40,1122	40,1622	39,9	C-7,7'

\*Miyazawa and Hisama (2002)

Dilihat dari Tabel 4.3. dan Tabel 4.4. dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi merupakan dimer eugenol dengan posisi ikatan C5-C5 (sesuai Gambar. 4.15.a). hal ini dibuktikan dengan hilangnya puncak pergeseran kimia proton untuk hidrogen pada posisi atom C-5 dimana pada H-NMR standar eugenol (Gambar 4.15.b.) dimana terdapat puncak doublet di angka 8,26 ppm. Bukti berdasarkan spektrum <sup>13</sup>C-NMR dapat dilihat pada puncak pergeseran kimia karbon nomor 5, dimana pada standar eugenol memiliki pergeseran kimia 121,4169 ppm, sedangkan pada <sup>13</sup>C-NMR hasil reaksi angka ini bergeser lebih *downfill* ke angka 124,5574 ppm. Selain itu, pergeseran kimia H-NMR dan <sup>13</sup>C-NMR memiliki nilai-nilai yang identik dengan pergeseran kimia H-NMR dan <sup>13</sup>C-NMR referensi dimer eugenol.

Mekanisme yang terjadi pada pembentukan dimer eugenol mengikuti mekanisme oksidasi kopling melalui radikal. Adanya gugus -OCH<sub>3</sub> (metoksi) dan vinyl (ekor eugenol) menyebabkan terjadinya faktor sterik (halangan ruang) sehingga

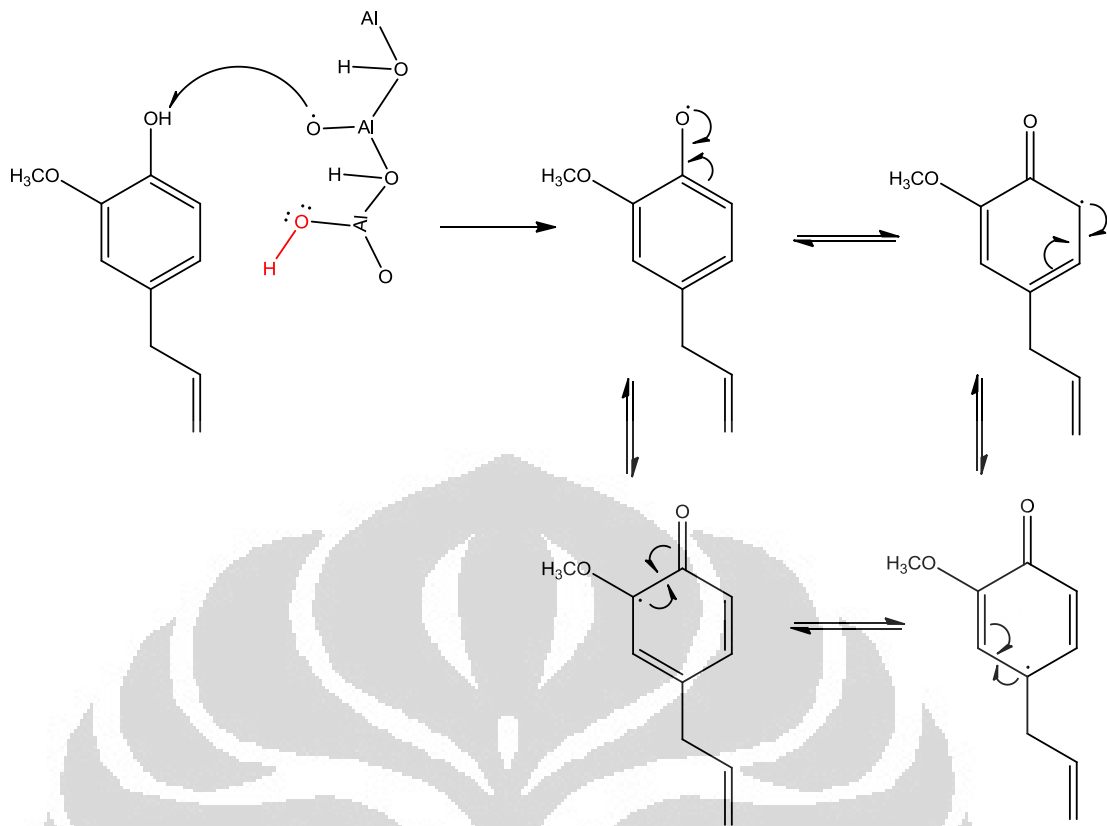
kemungkinan terjadi penggandengan pada posisi tersebut lebih kecil dibanding dengan posisi orto dari gugus OH yang mempunyai faktor sterik yang lebih rendah. Tingkat faktor sterik yang rendah akan sangat mudah bereaksi dengan senyawa lain sehingga pada kondisi fenoksi radikal posisi *orto* akan bertemu dengan posisi *orto* lainnya dan terbentuk dua senyawa monomer (Marques, 1997).

1. Inisiasi, yaitu pembentukan awal radikal bebas. Dalam penelitian ini diduga terjadi proses pembentukan radikal pada permukaan katalis. Permukaan alumina mendapatkan sumbangan elektron dari kehadiran logam natrium. Satu buah elektron dari natrium akan menempel pada atom oksigen. Pembentukan radikal ini diilustrasikan pada Gambar 4.16.



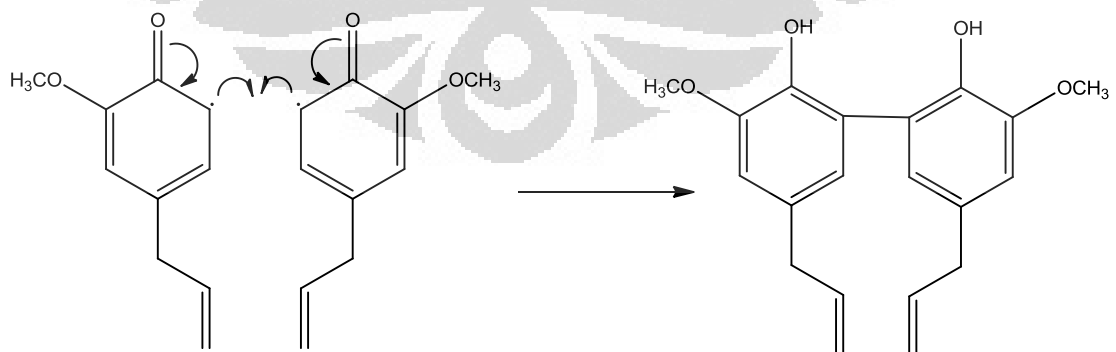
**Gambar 4.16.** Pembentukan radikal pada permukaan alumina

2. Propagasi, yaitu perambatan (propagasi) radikal bebas pada senyawa utama dari radikal bebas yang terbentuk saat inisiasi. Sisi aktif dari katalis superbasa dapat bertindak seperti radikal hidrosil yang mampu menarik atom hidrogen pada gugus fenol pada eugenol sehingga membentuk radikal fenoksi. Usulan mekanisme propagasi dilanjutkan dengan resonansi radikal fenoksi pada seluruh bagian senyawa eugenol ditunjukkan dalam Gambar 4.16.



**Gambar 4.16.a.** Mekanisme Resonansi Radikal Bebas pada Tahap Propagasi

3. Terminasi, merupakan pengakhiran reaksi radikal bebas dengan adanya inhibitor yaitu bereaksi dengan radikal bebas reaktif pada posisi yang sama sehingga membentuk radikal bebas tidak reaktif dan relatif stabil.



**Gambar 4.16.b.** Mekanisme Reaksi Radikal Bebas Tahap Terminasi

Reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol berkompetisi dengan reaksi dimerisasi eugenol menjadi dehidrodieugenol. Berdasarkan hasil LCMS, terlihat bahwa produk dimer eugenol atau dehidrodieugenol lebih banyak diproduksi (50,6%) dibandingkan dengan isoeugenol (14,3%). Hal ini dikarenakan sifat basa dari katalis mampu menyerang hidrogen alil (metilen) untuk membuat isoeugenol dan disaat bersamaan sisi aktif katalis juga bertindak sebagai penarik atom hidrogen pada posisi gugus fenol eugenol yang bersifat asam sehingga membentuk dimer.

Produk dimer terbentuk lebih dominan mengingat hidrogen pada gugus -OH memiliki keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan hidrogen metilen pada gugus propilen. Ikatan O-H hidroksil lebih lemah dibandingkan dengan ikatan C-H metilen pada gugus propenil sehingga eugenol akan lebih mudah melepaskan hidrogen pada gugus hidroksilnya. Berdasarkan keberhasilan reaksi isomerisasi metil eugenol menjadi metil isoeugenol dan fakta percobaan menggunakan katalis yang sama pada eugenol, dapat disimpulkan bahwa reaksi isomerisasi eugenol akan menjadi optimal apabila hidrogen pada gugus hidroksil dirubah terlebih dahulu misalnya dengan menggantinya menjadi gugus metoksi (-OCH<sub>3</sub>) untuk menghindari abstraksi hidrogen hidroksil seperti yang terjadi pada eugenol. Selanjutnya proses reaksi akan berjalan sesuai dengan reaksi isomerisasi pada metileugenol.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Katalis superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dapat disintesis dari gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan cara mereaksikannya dengan logam natrium dan NaOH pada suhu tinggi. Katalis tersebut memiliki sifat kebasaan Hammett di atas 33, dimana kebasaan superbasa memiliki nilai setidaknya 26. Penambahan NaOH berkontribusi memperluas sisi basa dan membuat sisi asam pada permukaan katalis menjadi berkurang. Dispersi logam natrium kedalam padatan alumina selain dapat membuat adsorbat-adsorbat menjadi lebih tidak stabil sehingga tidak mengganggu sisi aktif, juga membuat permukaan katalis menjadi lebih basa dengan cara logam natrium mendonorkan elektronnya kepada sisi aktif katalis. Sisi aktif katalis merupakan suatu basa Lewis yaitu penyedia pasangan elektron bebas yang mampu berinteraksi dengan suatu asam, dalam penelitian ini adalah atom hidrogen pada gugus alil dan fenol pada eugenol.

Karakterisasi katalis superbasa dilakukan menggunakan difraksi sinar-X yang menunjukkan dispersi atom natrium didalam katalis serta mendistorsi permukaan alumina. Hasil analisis yang dilakukan membuktikan bahwa katalis yang dibuat identik dengan katalis standar.

Reaksi superbasa dengan bahan baku metileugenol menghasilkan produk isomer metiliseugenol sebanyak 95% sedangkan reaksi katalis dengan bahan baku eugenol menghasilkan produk isomer isoeugenol sebanyak 14,3% dan produk dimerisasi eugenol yaitu dehidrodieugenol sebanyak 50,6%.

## 5.2. Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah melakukan metilasi pada gugus hidroksil eugenol sehingga menjadi metil eugenol dan diuji tingkat keberhasilan isomerisasinya menggunakan katalis superbasa Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selain itu dapat pula dilakukan pengujian aktifitas antioksidan dari produk dimer yang dihasilkan melalui reaksi katalisis tersebut.

Pemurnian produk-produk hasil reaksi menggunakan katalis superbasa ini perlu dilakukan untuk konfirmasi struktur isomer maupun untuk dilakukan uji aktifitas antioksidan untuk dimer eugenol.



## DAFTAR PUSTAKA

Baby, C., 1997, "Microwave Isomerization of Safrol and Eugenol", *Synthetic Commun*, 27: 4335-4340.

Busroni, 2000, "Sintesis 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanon Turunan Eugenol Melalui Pembentukan Senyawa 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanil Format pada Suhu 250-300 0C", *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 1, No.I: 35-46.

Chisholm, D., 2010, Charged Ligands for Direct ESI-MS Analysis of Catalytic Reaction, University of Victoria, Canada.

Departemen Pertanian Republik Indonesia. 2006 *Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Cengkeh*. Badan Litbang Deptan. Jakarta.

Fessenden, J.R. Fessenden, J.S. 1986. *Kimia Organik*. Alih Bahasa Aloysius Hadyana Pujaatmaka, edisi ketiga jilid I. Penerbit Erlangga:Jakarta.

Guenther, E. 1987. *Minyak Atsiri*. Jilid I. Terjemahan Ketaren S. UI Press. Jakarta.

Hattori H., Heterogeneous Basic Catalysis, American Chemical Society, Chem. Rev. 1995, 95. 537-558, 16 Agustus 1995

Huang N.; Siegel M.M., Kruppa G.H., Laukien F.H. J Am, 1999, Automation of a Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer for Acquisition, Analysis, and e-mailing of High-resolution Exact-mass Electrospray Ionization Mass Spectral Data, Soc Mass Spectrum, 10, 1166-1173

International Centre for Diffraction Data, 1998, v. 2.01.

Kadarohman A., Heli Siti H., Fareza Salman M., 2010. Konversi dan Karakterisasi Isoeugenol asetat menjadi Vanilin asetat. *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, ISSN 2087-7412 Vol 1 no 2.



Kannan S., Kishore, D., 2004, "Double Bond Migration of Eugenol to Isoeugenol Over As-Synthesized Hydrotalcites and Their Modified Forms", *Appl. Catal. A-Gen.*, 270: 227-235.

Koeduka T., Fridman, E., Gang, David R., Vassa, Daniel G., Jackson, Brenda L., Kish, Christine M., Orlova I., Spassova, Snejina M., Lewis, Norman G., Joseph P. Noel, Baiga, Thomas J., Dudareva N., and Pichersky E., Eugenol and Isoeugenol, Characteristic Aromatic Constituents of Spices, are Biosynthesized Via Reduction of a Coniferyl Alcohol Ester, 10128–10133 PNAS June 27, 2006 vol. 103 no. 26

Kosela, S., 2010, Penentuan Struktur Molekul Berdasarkan Spektra Data (NMR, Massa, dan UV). Lembaga Penerbit Fakultas Ekonomi UI

Leody. 1970. Mempelajari Pembuatan Isoeugenol dari Minyak Daun Cengkeh. Skripsi. FATETA. IPB. Bogor.

Marques, A, Fabio, Alfredo, George dan Paulo. 1997. *Oxidative Coupling of 4-Substitued 2-Methoxy Phenols Using Methyltributylammonium Permanganate in Dichloromethane*. Universidade Federal do Parana. Brasil. Tetrahedron Letters 39 (943-946)

Miyazawa M. and Hisama M., 2002. Antimutagenic Activity of Phenylpropanoids Clove (*Syzygium aromaticum*), Department of Applied Chemistry, Kinky University.

Nagase T., Suzukamo G., Fukao M., 1974, *Isomerization of Alkenyl-Alkoxybenzenes*, United States Patent no. 3852305

Ogata, M. 2000. *Antioxidant Activity of Eugenol and Related Monomeric and Dimeric Compound*. Chem. Pharm. Bull 48 (10) 1467-1469. Pharmaceutical Society of Japan. Japan

Putri, Elfia Siska Yasa, 2010, Esterifikasi Asam p-Hidroksi benzoate dengan Glukosa Menggunakan Katalis Heterogen Alumina, Kimia FMIPA UI.

Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

Setyarini Ida S., Isomerisasi Eugenol Menggunakan Mg/Al-Hidroksida dengan Radiasi Gelombang Mikro, Universitas Sebelas Maret, 2010

Sharma, S. K., V. K. Srivastava, and R. V. Jasra, 2006, "Selective Double Bond Isomerization of Allyl Phenyl Ethers Catalyzed by Ruthenium Metal Complexes", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 245: 200-209.

Sumangat, D., M. P. Laksmanahardja, Hernani, N. Nurjannah, dan Mamun, 2005, "Penelitian Pengolahan Isoeugenol dari Minyak Daun cengkeh", *Buletin Teknologi Pascapanen Pertanian* 1: 57-63.

Suzukamo G., Fukao M., Hibi T., Tanaka K., Chikaishi K., 1971. Preparation and Application of Solid Superbase Catalyst, Takatsuki, Osaka 569, Japan.

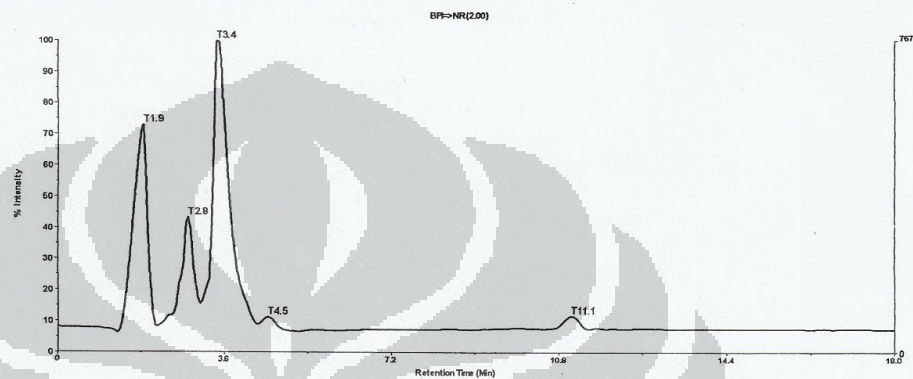
Tursiloadi, S., 2010, High Selectivity Heterogeneous Nanocatalyst for The Synthesis of Pharmaceutical from Clove Oil, Pusat Penelitian Kimia LIPI.

Zollner, A., 2003, *Processing Aluminum Scrap Profitably*, Metal Bulletin Monthly

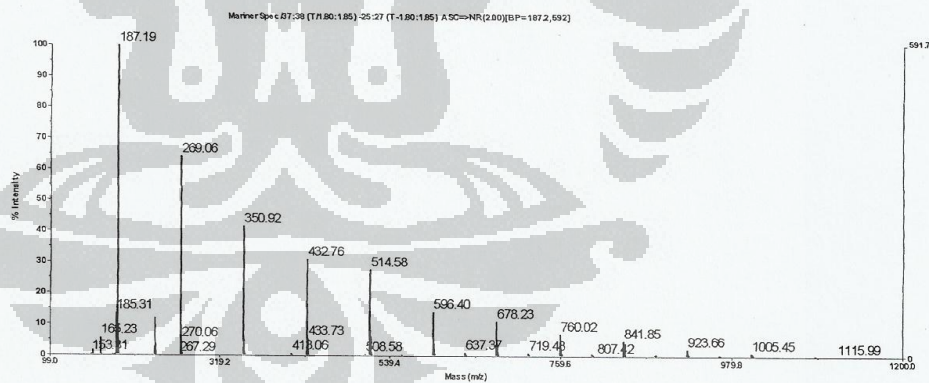
Lampiran I  
LCMS Hasil Reaksi Eugenol + Katalis

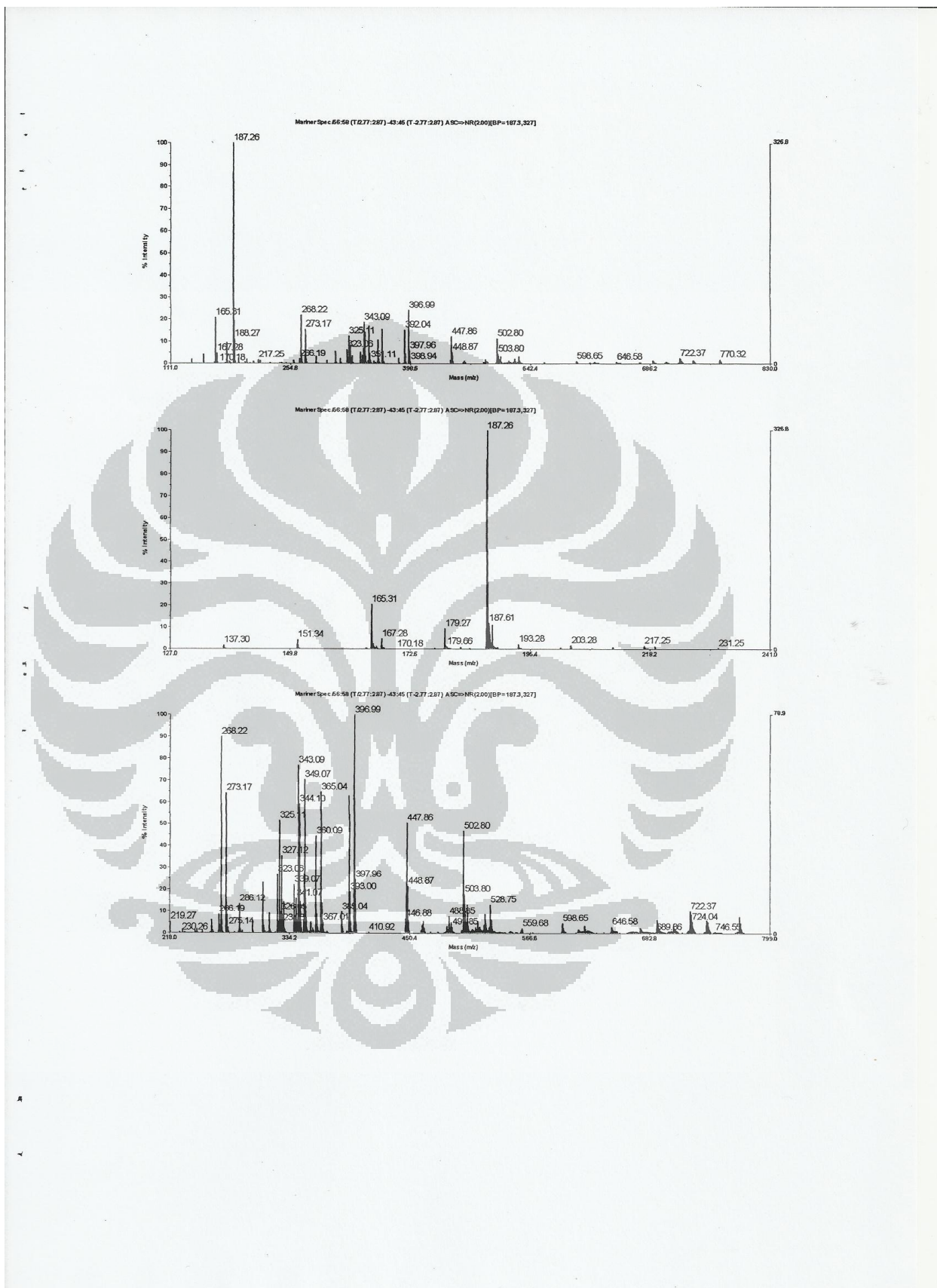
120423-0149  
Vol injection 20 ul  
Flow 1 ml/min  
Eluent Methanol+Water = 90+10

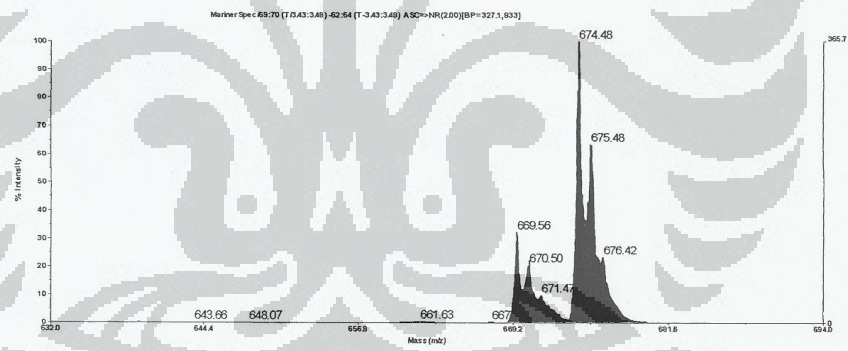
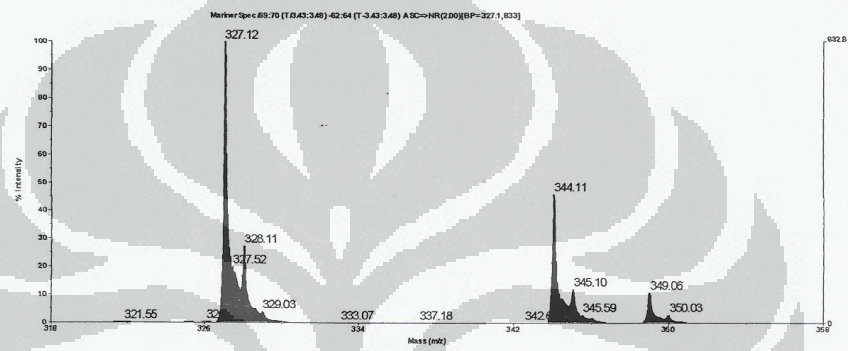
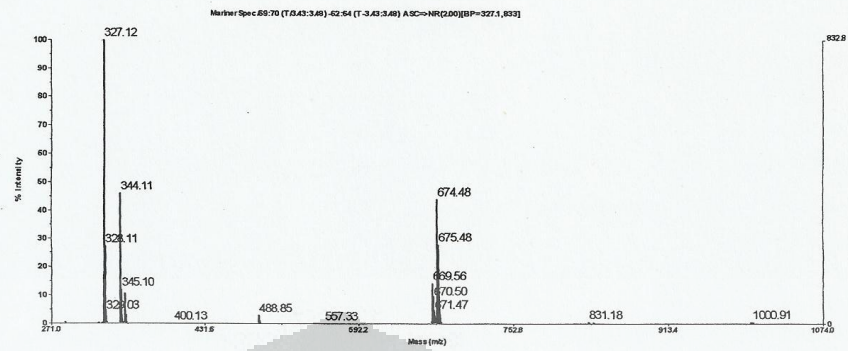
LC MS -ESI pos ion



Index	Time	Lower Bound	Upper Bound	Height	Area
1	1.851167	1.347117	2.103700	560	3504.68
2	2.817733	2.254750	3.021017	332	1544.37
3	3.430267	3.123167	4.241267	768	5458.30
4	4.541867	4.391150	4.792233	87	139.43
5	11.058250	10.807717	11.310100	89	141.01

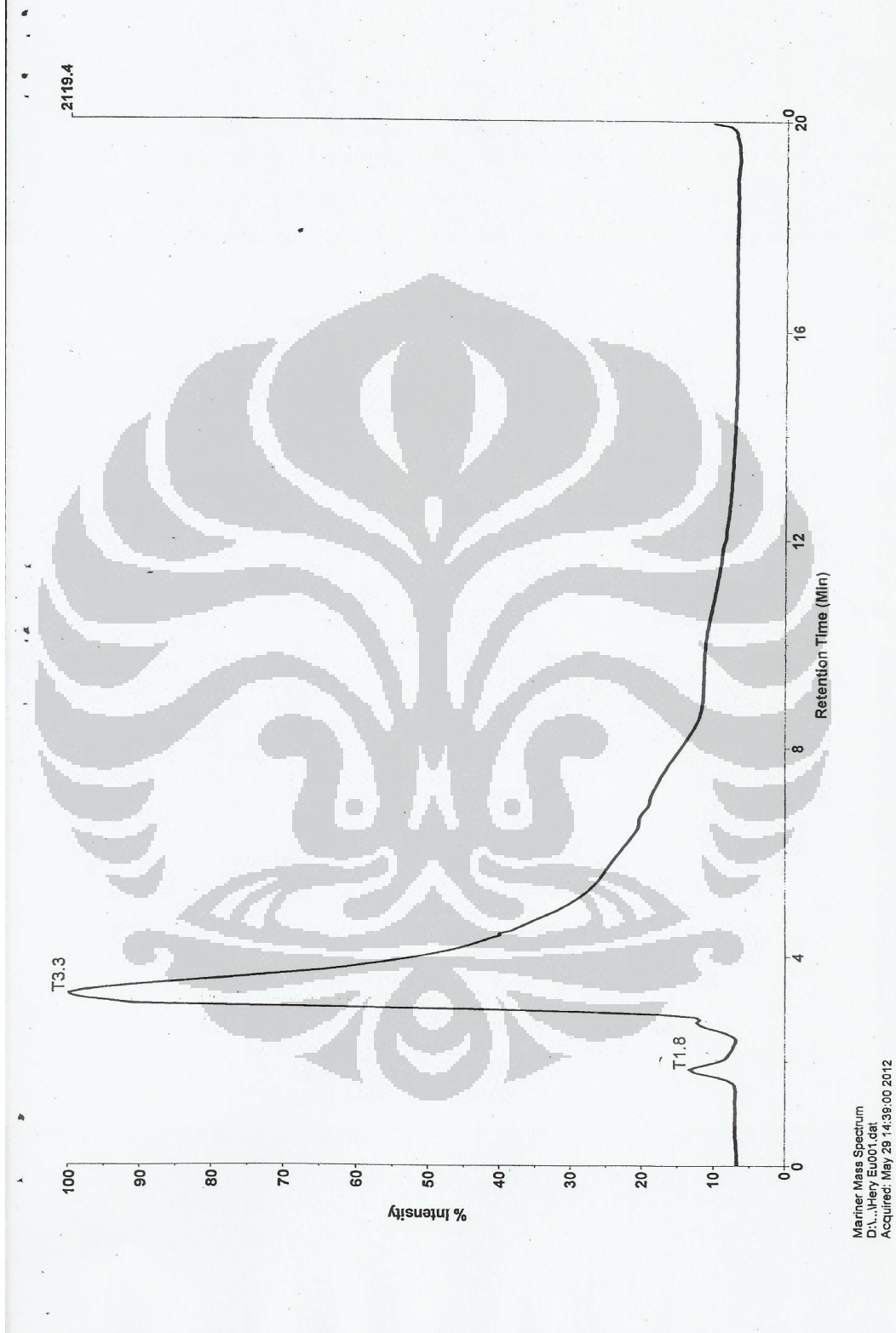


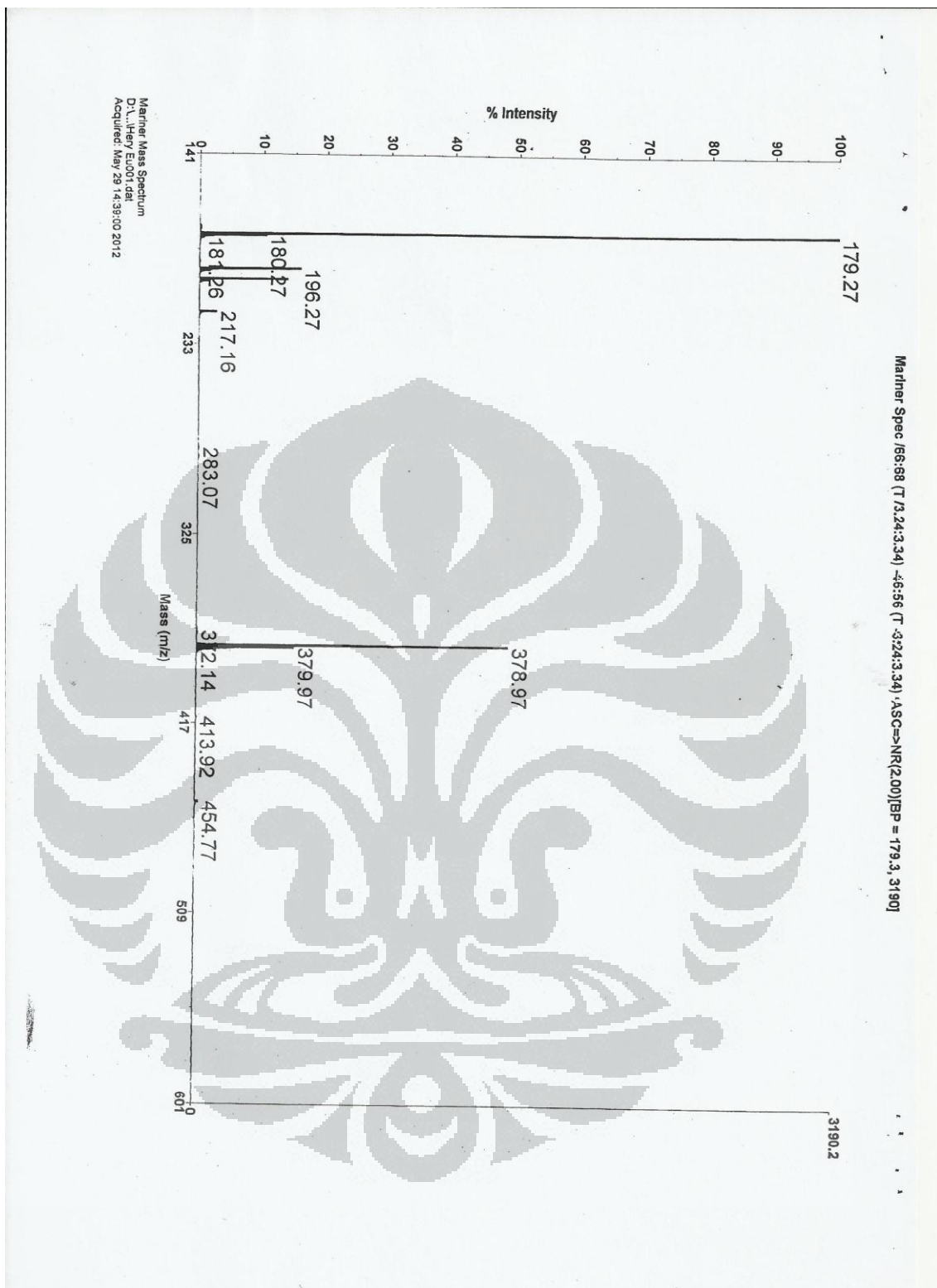






Lampiran 2  
LCMS Hasil Reaksi Metil eugenol + Katalis

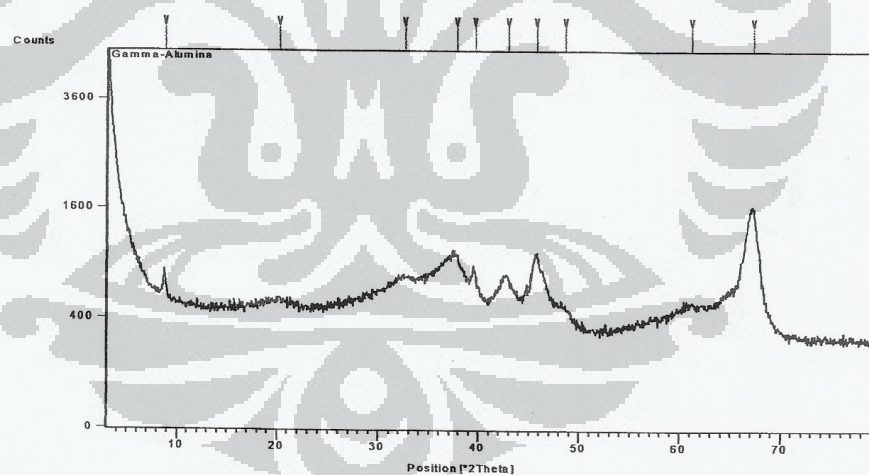




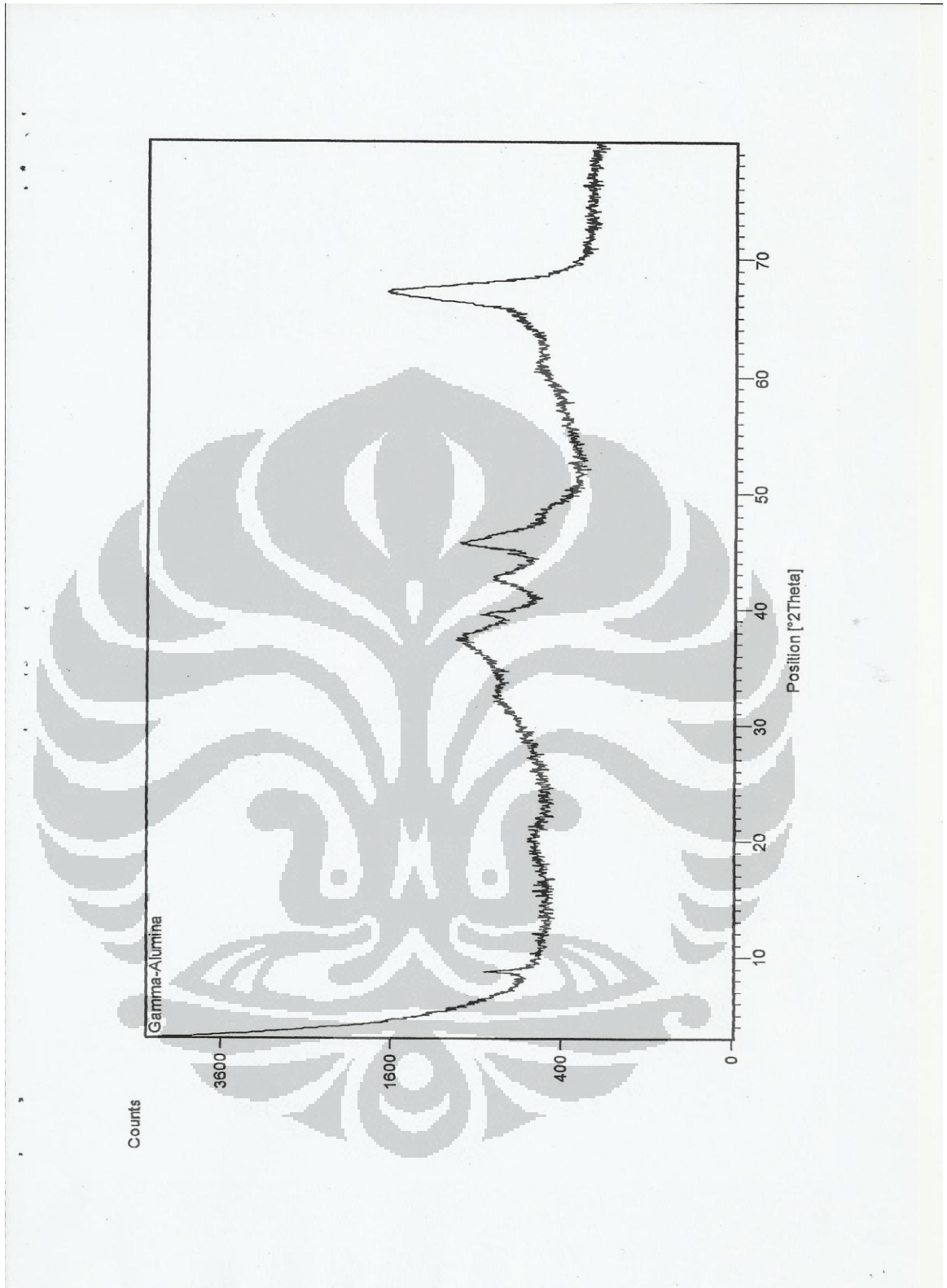
Lampiran 3  
XRD Gamma Alumina

Dataset Name	Gamma-Alumina
Measurement Date / Time	5/30/2012 10:40:42 AM
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	3.0167
End Position [°2Th.]	79.9727
Step Size [°2Th.]	0.0330
Scan Step Time [s]	59.3134
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	0.55
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.4785
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	22.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffractometer Type	PW 3040/60
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No

**Main Graphics, Analyze View:**







**Peak List: Gamma-Alumina**

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]	Area [cps*°2Th.]	FWHM [°2Th.]
8.7570	10.09808	270.75	21.96	0.58	0.1299
20.1348	4.40657 ✓	109.00	8.84	0.22	0.0900
32.4760 ✓	2.75701 ✓	139.86	11.34	1.81	0.7793
37.7432 ✓	2.38349 ✓	386.90	31.38	5.85	0.9092
39.5363 ✓	2.27943 ✓	263.68	21.38	1.71	0.3897
42.8423	2.11088	262.70	21.30	2.27	0.5196
45.6027 ✓	1.98932 ✓	530.29	43.01	4.01	0.4546
48.5270	1.87606	95.89	7.78	1.24	0.7793
61.0763 ✓	1.51600	119.00	9.65	0.24	0.0900
67.2566 ✓	1.39093 ✓	1233.06	100.00	21.95	0.7920

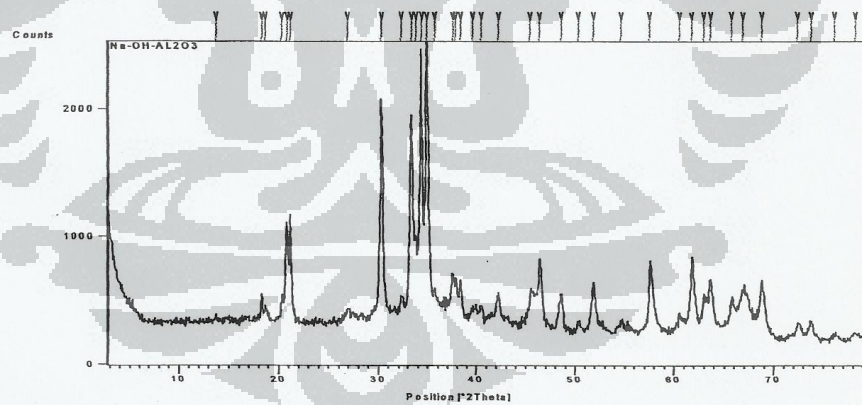


Lampiran 4  
XRD Katalis

**Measurement Conditions:**

Dataset Name	Na-OH-AL2O3
Measurement Date / Time	5/29/2012 2:06:25 PM
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	2.8107
End Position [°2Th.]	79.9647
Step Size [°2Th.]	0.0330
Scan Step Time [s]	59.3153
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	0.55
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0.4785
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	22.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffractometer Type	PW 3040/60
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No

**Main Graphics, Analyze View:**







**Peak List: Na-OH-AL2O3**

Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]	FWHM [°2Th.]	Area [cps*°2Th.]
13.6295	6.49166	34.00	1.58	0.0900	0.07
18.2780	4.85384	237.65	11.03	0.0974	0.39
18.6680	4.74939	133.00	6.17	0.0900	0.27
20.3193	4.37060	237.99	11.04	0.1624	0.64
20.7694	4.27689	804.22	37.32	0.1624	2.17
21.1847	4.19397	786.40	36.50	0.1624	2.12
26.8717	3.31791	84.87	3.94	0.3897	0.55
30.3250	2.94749	1713.08	79.50	0.1624	4.63
32.3009	2.77156	129.27	6.00	0.2598	0.56
33.3000	2.69065	1553.02	72.07	0.2273	5.87
33.8048	2.64942	645.00	29.93	0.0900	1.30
34.3483	2.61090	2033.77	94.39	0.1624	5.49
34.9317	2.56862	2154.72	100.00	0.2273	8.15
35.7155	2.51194	240.00	11.14	0.0900	0.49
37.5878	2.39299	332.36	15.42	0.1948	1.08
37.9015	2.37390	302.87	14.06	0.1299	0.65
38.3524	2.34702	289.69	13.44	0.1624	0.78
39.6439	2.27161	104.00	4.83	0.0900	0.21
40.4822	2.22833	108.70	5.04	0.3247	0.59
42.1942	2.14179	211.71	9.83	0.3897	1.37
45.4774	1.99451	263.26	12.22	0.3247	1.42
46.4196	1.95620	545.57	25.32	0.2273	2.06
48.5677	1.87458	283.81	13.17	0.1624	0.77
50.3178	1.81341	74.98	3.48	0.2598	0.32
51.8605	1.76304	385.83	17.91	0.2273	1.46
54.6627	1.67910	81.26	3.77	0.6494	0.88
57.5762	1.60088	504.75	23.43	0.1948	1.64
60.5597	1.52896	112.45	5.22	0.1948	0.36
61.8305	1.50055	555.56	25.78	0.2273	2.10
62.9997	1.47549	264.89	12.29	0.1948	0.86
63.7539	1.45984	384.71	17.85	0.2598	1.66
65.7954	1.41941	242.90	11.27	0.2598	1.05
66.9476	1.39775	323.42	15.01	0.3897	2.10
68.8502	1.36370	418.98	19.44	0.4546	3.17
72.4253	1.30494	134.67	6.25	0.4546	1.02
73.8249	1.28362	145.14	6.74	0.3247	0.78
76.1967	1.24947	53.51	2.48	0.5196	0.46
78.2976	1.22011	65.91	3.06	0.9504	1.41

