

**REAKSI KATALISIS ISOMERISASI EUGENOL MENJADI ISOEUGENOL
MENGUNAKAN KATALIS Mg-AI HIDROTALSIT**

FARIDA HANUM

0304030189



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
2008**

**REAKSI KATALISIS ISOMERISASI EUGENOL MENJADI ISOEUGENOL
MENGUNAKAN KATALIS Mg-AI HIDROTALSIT**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

FARIDA HANUM

0304030189



Depok

2008

SKRIPSI : REAKSI KATALISIS ISOMERISASI EUGENOL
MENJADI ISOEUGENOL MENGGUNAKAN KATALIS
Mg-AI HIDROTALSIT

NAMA : FARIDA HANUM

NPM : 0304030189

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2008

Dr. WIDAYANTI WIBOWO

PEMBIMBING I

Prof. Dr. WAHYUDI PRIYONO S

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : 9 Juli 2008

Penguji I : Drs. Riswiyanto,. M.Si

Penguji II : Dr. Ivandini Tribidasari. A

Penguji III : Dr. Asep Saefumillah

Karya ini dipersembahkan untuk kedua orang tuaku, dan juga untuk semua anggota keluargaku, Mas Aas, Mba Ifty, Mba iqoh, Mba Ida, keponakanku Naufal, dan someone special yang telah menemaniku 2 tahun terakhir ini. Kalian semua adalah pelangi yang telah memberi warna dalam hidupku dan kalian adalah bulan yang telah menerangi gelapku.



Hiduplah seperti pohon kayu yang lebat buahnya; hidup di tepi jalan dan dilempari orang dengan batu, tetapi dibalas dengan buah.
(Abu Bakar Sibli)

Janganlah berputus asa karena ia bukan akhlak kaum muslimin. Hakikat hari ini adalah impian hari kemarin, dan impian hari ini adalah kenyataan hari esok. Kesempatan masih luas dan unsur-unsur kebaikan masih kuat dan besar dalam jiwa kalian yang mukmin, meskipun tertutupi oleh berbagai fenomena kerusakan. Yang lemah tidak selamanya lemah, dan yang kuat tidak selamanya menjadi kuat.
(Imam Hasan al-Banna)

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Alhamdulillah segala puji dan syukur penulis panjatkan Kehadirat Allah SWT Yang Maha Esa, atas segala rahmat, nikmat, dan kemudahan yang senantiasa dicurahkan sehingga skripsi ini dapat terselesaikan tepat pada waktunya dengan hasil yang sebaik-baiknya.

Penulis mengucapkan terimakasih yang tidak terhingga kepada Ibu dan Bapak, yang telah memberikan kehidupan yang penuh dengan warna, kasih sayang, do'a dan perhatiannya. Dan juga untuk kakak-kakakku Mas Aas, Mba Ifty, Mba Iqoh, dan Mba Ida atas do'a dan dukungannya selama ini. Hamim yang telah mengisi hari-hariku dan mengajarku segala hal dengan kesabarannya, terimakasih atas segalanya.

Selama penelitian, penulis telah mendapatkan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Dr. Widayanti Wibowo dan Prof. Dr. Wahyudi Priyono Suwarso selaku pembimbing yang telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan, petunjuk, dan bantuan baik selama penelitian maupun selama penulisan skripsi ini.

Penulis mengucapkan terimakasih juga kepada Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia UI, Dr. Emil Budianto selaku pembimbing akademik, Dra. Tresye Utari, MSi selaku koordinator penelitian Departemen Kimia UI. Kepada para penguji, Pak Riswi, Pak Asep dan Bu Ivan, yang telah

memberikan masukan kepada penulis. Dan seluruh dosen Kimia yang telah memberikan Ilmu dan wawasan yang tidak ternilai selama ini. Terimakasih untuk Pak Hedi, Mba Ina, dan Mba Cucu atas alat dan bahan kimianya, Babe perpus atas pinjeman buku dan internetnya. Dan juga Pak Wisnu BATAN, Bu Endah Puslabfor, staf TU, K' Rey, K' Puji, K' Nia dan K' Emal atas bantuannya selama penelitian ini.

Untuk teman-teman seperjuangan katalis Nur, Opik, Atul. Dan juga untuk teman-teman seperjuangan penelitian Jeng f3, Ima, Lindi, QQ, Ratna, Ari, Atri, Citra & Isal, Ami, Niezha, Kurnia, Tya, Lany, Natgun, Eka, Vero, Ruth, Janti, Tina, Bernat, Wakhid, Danar, Irwan, Basit, K' Santi, K' Dina, K' Vena, K' Vera, K' Laili, K' Wawan, dan Mba Isti. Suasana selama penelitian ini tidak akan pernah terlupakan dan akan selalu dikenang. Cha2, Riska, Ratih, Nita, Cing2, Iman, dan semua teman-teman 2004 yang tidak bisa disebutkan satu persatu, semoga persahabatan ini tidak akan pernah putus. Dan juga teman-teman 2003 dan 2005 terimakasih atas do'a dan dukungannya.

Penulis menyadari skripsi ini masih jauh dari sempurna karena keterbatasan pengetahuan penulis. Oleh karena itu, perlu disempurnakan oleh mahasiswa/i departemen kimia yang akan datang. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi kita semua.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb.

Depok, Juli 2008

Farida Hanum

ABSTRAK

Isomerisasi olefin pada eugenol adalah reaksi yang penting, karena produknya, yaitu isoeugenol digunakan pada aplikasi farmasi, industri parfum, dan industri perasa pada makanan dan minuman. Reaksi isomerisasi membutuhkan energi aktivasi yang tinggi, sehingga diperlukan katalis. Katalis yang biasa digunakan dalam reaksi isomerisasi adalah larutan alkali kuat (KOH atau KOtBu) sebagai katalis homogen. Reaksi katalisis homogen menimbulkan masalah lingkungan dan proses pemisahan yang sulit antara hasil reaksi dengan katalis. Pada penelitian ini, dilakukan reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menggunakan Mg-Al hidrotalsit sebagai katalis padatan basa. Pembuatan Mg-Al hidrotalsit dilakukan dengan mencampurkan larutan $Mg(NO_3)_2$ dan $Al(NO_3)_3$ dengan perbandingan mol 4:1. Katalis yang terbentuk dianalisis dengan XRD. Reaksi isomerisasi eugenol dengan katalis Mg-Al hidrotalsit menghasilkan campuran *cis*-isoeugenol, *trans*-isoeugenol, dan senyawa lain yang belum diidentifikasi. Dari hasil isomerisasi, diperoleh kondisi optimum, yaitu pada penggunaan pelarut DMSO dengan suhu reaksi 150 °C, berat katalis 0,6 g, dan reaksi selama 5 jam dengan persentase selektivitas isoeugenol sebesar 21,98%.

Kata kunci : eugenol, isoeugenol, isomerisasi, katalis, Mg-Al Hidrotalsit

xiv + 88 hlm; Gambar; Tabel; Lampiran

Bibliografi : 28 (1980-2005)

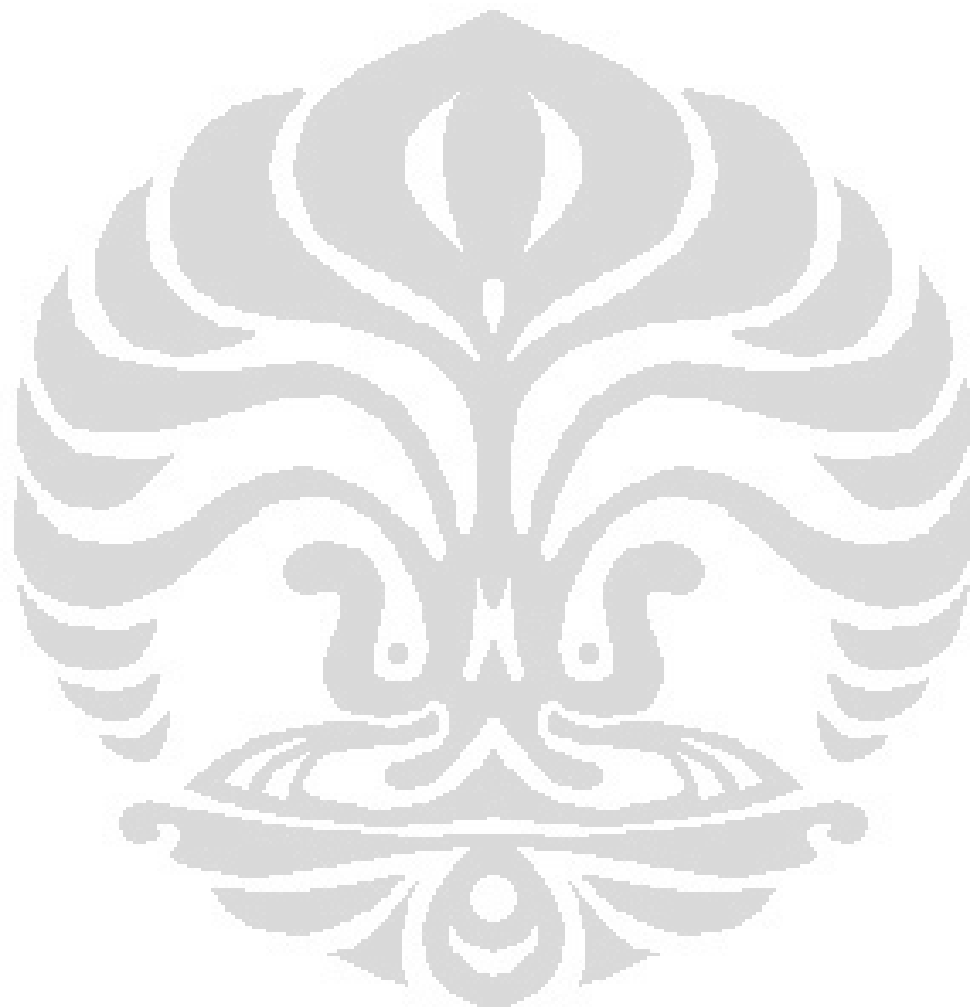
DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Penelitian Sebelumnya	3
1.3 Perumusan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	6
1.5 Hipotesis	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Katalis	7
2.1.1 Pengertian Umum Katalis	7
2.1.2 Katalis Heterogen	8
2.2 Hidrotalsit	9

2.2.1	Sifat Hidrotalsit	9
2.2.2	Struktur Hidrotalsit	10
2.3	Minyak Cengkeh	11
2.4	Eugenol	13
2.5	Isoeugenol	14
2.6	Reaksi Isomerisasi	15
2.7	Analisis dan Karakterisasi	17
2.7.1	Analisis Difraksi Sinar-X	17
2.7.2	Analisis Luas Permukaan dan Ukuran Pori dengan Metode BET	18
2.7.3	Kromatografi Gas	20
BAB III	METODE PENELITIAN	23
3.1	Alat dan Bahan	23
3.1.1	Alat	23
3.1.2	Bahan.....	23
3.2	Prosedur kerja	24
3.2.1	Diagram Alir Prosedur Kerja	24
3.2.2	Preparasi Larutan untuk Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit	24
3.2.3	Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit.....	25
3.2.4	Uji Katalitik Katalis Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol	25

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Pembuatan Al(NO ₃) ₃	27
4.2 Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit	28
4.3 Karakterisasi Mg-Al Hidrotalsit	32
4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	32
4.3.2 Metode BET	34
4.4 Uji Katalitik Katalis Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol	35
4.5 Analisis Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol	37
4.5.1 Variasi Pelarut	39
4.5.1.1 Variasi Suhu Reaksi Menggunakan Pelarut Toluena	40
4.5.1.2 Variasi Suhu Reaksi Menggunakan Pelarut DMSO	43
4.5.2 Perbandingan Sumber Al pada Pembuatan Katalis Terhadap Selektivitas Isoeugenol	45
4.5.3 Perbandingan Suhu Kalsinasi Pada Pembuatan Mg-Al Hidrotalsit	48
4.5.4 Variasi Berat Katalis	50
4.6 Mekanisme Reaksi	52
 BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	 53
5.1 Kesimpulan	55

5.2	Saran	56
DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	61



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Peranan katalis dalam menurunkan energi aktivasi	7
Gambar 2.2 Struktur hidrotalsit	11
Gambar 2.3 (a) Pohon dengan bunga cengkeh (b) Bunga cengkeh yang sudah dikeringkan	12
Gambar 2.4 Pantulan sinar-X oleh bidang atom	17
Gambar 2.5 Contoh plot BET monolayer untuk penentuan luas permukaan	19
Gambar 2.6 Skema alat kromatografi gas secara umum	22
Gambar 4.1 Struktur senyawa hidroksida dua lapisan	31
Gambar 4.2 Rekonstruksi hidrotalsit	31
Gambar 4.3 Difraktogram Katalis Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck	32
Gambar 4.4 Difraktogram Katalis Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sintesis	33
Gambar 4.5 Gambar warna larutan eugenol (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi	36
Gambar 4.6 Gambar warna katalis Mg-Al hidrotalsit (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi	37
Gambar 4.7 Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut toluena	41

Gambar 4.8	Struktur geometri isoeugenol (a) <i>cis</i> -isoeugenol, (b) <i>trans</i> -isoeugenol	42
Gambar 4.9	Perubahan <i>trans</i> -isoeugenol menjadi <i>cis</i> -isoeugenol dengan penambahan energi	43
Gambar 4.10	Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut DMSO	44
Gambar 4.11	Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al	46
Gambar 4.12	Diagram perbandingan hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbedaan sumber Al pada pembuatan katalis	47
Gambar 4.13	Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbandingan suhu kalsinasi	49
Gambar 4.14	Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan variasi berat katalis	51
Gambar 4.15	Mekanisme isomerisasi eugenol dengan bantuan katalis Mg-Al hidrotalsit	54

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Data difraksi sinar-x Mg-Al hidrotalsit standar dan hasil sintesis	33
Tabel 4.2 Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut toluena	41
Tabel 4.3 Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut DMSO	44
Tabel 4.4 Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al	46
Tabel 4.5 Hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbandingan suhu kalsinasi	48
Tabel 4.6 Hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan variasi berat katalis	50

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1	Diagram Alir Prosedur Kerja 63
Lampiran 2	Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Standar 65
Lampiran 3	Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Katalis Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck 66
Lampiran 4	Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Katalis Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Kawat Al 67
Lampiran 5	Hasil Pengukuran BET 68
Lampiran 6	Kromatogram Gas Standar 69
Lampiran 7	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Variasi Suhu Menggunakan Pelarut Toluena 70
Lampiran 8	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Variasi Suhu Menggunakan Pelarut DMSO 71
Lampiran 9	Kromatogram Gas Standar Eugenol 72
Lampiran 10	Kromatogram Gas Standar Isoeugenol 73
Lampiran 11	Kromatogram Gas Standar Pelarut DMSO 74
Lampiran 12	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 120 °C Menggunakan Pelarut DMSO 75
Lampiran 13	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 150 °C Menggunakan Pelarut DMSO 76

Lampiran 14	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 180 °C Menggunakan Pelarut DMSO	77
Lampiran 15	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 195 °C Menggunakan Pelarut DMSO	79
Lampiran 16	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Menggunakan Katalis yang Dikalsinasi pada Suhu 200 °C	80
Lampiran 17	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Tanpa Katalis	81
Lampiran 18	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol dengan Berat Katalis 0,2 gram	82
Lampiran 19	Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol dengan Berat Katalis 0,6 gram	83
Lampiran 20	Perhitungan Persentase Selektivitas Isoeugenol	84
Lampiran 21	Data Persentase Selektivitas Isoeugenol	85
Lampiran 22	Gambar Alat Reaksi	87
Lampiran 23	Gambar Alat Analisis	88

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Indonesia merupakan salah satu negara produsen minyak cengkeh utama dunia, selain Tanzania dan Madagaskar. Sebagian besar minyak cengkeh Indonesia diekspor dan dikenal di pasar dunia sebagai Indonesia *clove-leaf oil*. Komponen utama penyusun minyak cengkeh adalah eugenol (sekitar 80%). Pemilihan bahan dasar minyak cengkeh, khususnya eugenol sebagai bahan kajian didasarkan pada pemikiran bahwa produksi minyak cengkeh sangat besar, maka perlu diadakan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan nilai tambah minyak cengkeh.

Eugenol termasuk senyawa alam yang menarik, karena mengandung beberapa gugus fungsional, yaitu allil, fenol, dan eter. Gugus allil dapat diubah secara kimia menjadi bermacam-macam gugus fungsional melalui reaksi adisi, reaksi hidrasi, isomerisasi dan oksidasi. Pada prinsipnya dari eugenol dapat diubah menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa-senyawa yang lebih berguna dan lebih berdaya guna. Salah satu turunan dari eugenol adalah senyawa isoeugenol, dimana senyawa ini merupakan bahan dasar dalam industri parfum, industri perasa pada makanan dan minuman. Selain itu, oksidasi isoeugenol lebih lanjut akan menghasilkan vanili. Kebutuhan vanili di dunia dari tahun ke tahun semakin meningkat seiring

dengan penambahan penduduk dunia, dan tidak bisa lagi dipenuhi oleh vanili alami, untuk itu perlu dicari jalan keluar dengan cara sintesis.

Isoeugenol merupakan senyawa isomer dari eugenol. Salah satu cara untuk menghasilkan isomer senyawa tertentu adalah dengan cara isomerisasi. Isomerisasi adalah proses penataan ulang suatu molekul menjadi molekul baru dengan rumus empiris tetap. Pada umumnya reaksi isomerisasi memiliki energi aktivasi yang tinggi. Oleh karena itu, untuk menurunkan energi aktivasi tersebut dibutuhkan katalis. Katalis adalah suatu zat yang dapat mempercepat suatu reaksi mencapai kesetimbangannya, tanpa dikonsumsi oleh proses reaksi.

Katalis yang telah banyak digunakan dalam isomerisasi eugenol adalah katalis homogen, yaitu KOH dan KOtBu. Katalis ini sudah terbukti dapat membantu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, tetapi dalam proses pemisahan katalis dengan produk sukar dilakukan karena produk memiliki fasa yang sama. Oleh karena itu, banyak dikembangkan dengan katalis heterogen.

Keuntungan reaksi isomerisasi menggunakan katalis heterogen antara lain, pemisahan katalis dengan produk akan lebih mudah, karena katalis dan produk memiliki fasa yang berbeda, yaitu katalis berfasa padat dan produk berfasa cair. Selain itu, penggunaan katalis heterogen juga memiliki dampak limbah yang lebih kecil terhadap lingkungan, jika dibandingkan dengan katalis homogen. Isomerisasi eugenol memerlukan katalis yang bersifat basa.

Pada penelitian ini, dicoba menggunakan katalis heterogen berupa katalis Mg-Al hidrotalsit. Hidrotalsit adalah katalis yang bersifat amfoter yang dapat diatur kebiasaannya dari preparasinya. Rumus umum katalis hidrotalsit adalah $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} (A_{x/m})^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dengan ion divalen yang mungkin adalah Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , atau Ni^{2+} , sedangkan ion trivalennya bisa merupakan Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , atau La^{3+} , serta anionnya dapat berupa OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^- , atau SO_4^{2-} .

1.2 Penelitian Sebelumnya

Beberapa penelitian mengenai isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol telah dikembangkan, diantaranya, Wibowo^[1] mencoba memanfaatkan katalis heterogen untuk reaksi alternatif sintesis vanili dari eugenol minyak gagang cengkeh. Sintesis vanili dari eugenol membutuhkan dua tahap reaksi, yaitu isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, dan kemudian dilanjutkan dengan oksidasi isoeugenol menjadi vanili. Studi katalisis heterogen pada reaksi isomerisasi eugenol menunjukkan bahwa reaksi dapat berlangsung pada suhu rendah. Demikian pula, studi perbandingan aktivitas katalis padatan superbasa γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{Na}$ menunjukkan aktivitas katalis yang lebih baik dari η - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{Na}$ maupun dari γ - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{E.Merck})/\text{NaOH}/\text{Na}$ dengan hasil persentase konversi produk *trans*-isoeugenol adalah 64,42% dan *cis*-isoeugenol adalah 6,11%, pada kondisi reaksi: suhu 10°C dan waktu reaksi 9

jam untuk 25 mmol minyak gagang cengkeh per 2 g katalis. Studi katalisis reaksi oksidasi isoeugenol dengan oksidator KMnO_4 menggunakan katalis transfer fase [18]-crown ether-6. Rendemen vanili oksidasi isoeugenol dalam suasana asam (pH 2) adalah 0,021%, dalam suasana netral (pH 7) adalah 0,028% dan dalam suasana basa (pH 9) adalah 0,015%.

Selanjutnya Dwivita Sari^[2] juga telah melakukan studi tentang isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol yang dilanjutkan dengan reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanili dengan menggunakan katalis $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$. Isomerisasi eugenol dilakukan dengan menggunakan katalis KOH dan pelarut etilen glikol dan etanolamin. Dari hasil isomerisasi, persentase isoeugenol total yang didapat adalah 86,33%, dengan persentase *cis*-isoeugenol 28,29% dan persentase *trans*-isoeugenol 58,04%. Katalis $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ yang diperoleh, diuji daya katalitiknya pada reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanili. Reaksi oksidasi isoeugenol dilakukan dengan memvariasikan berat katalis dan waktu reaksi. Dari hasil oksidasi, diperoleh kondisi optimum, yaitu pada berat katalis 2 g dan waktu reaksi 10 jam dengan persentase vanili 3,15%.

Kishore dan Kannan^[3] menggunakan katalis hidrotalsit untuk migrasi ikatan rangkap dari eugenol menjadi isoeugenol. Di antara variasi pasangan logam divalen yang telah diteliti, Mg dan Ni menghasilkan aktivitas maksimum, dimana MgAl-4HT menghasilkan 73% konversi dan NiAl-4HT menghasilkan 75% konversi dengan perbandingan *cis:trans* = 15:85 pada suhu 200 °C dengan perbandingan massa substrat : katalis 2:1. Sistem

pasangan lain menunjukkan aktivitas yang rendah (lebih rendah dari 5%) di bawah kondisi yang sama.

Penelitian yang sama juga telah dilakukan oleh Thach dan Strauss^[4] yang melakukan isomerisasi eugenol dalam reaktor *batch microwave* dengan menggunakan larutan 0,4 M NaOH. Persen selektivitas terhadap isoeugenol yang didapat sebesar 73% pada suhu 200 °C selama 15 menit.

Sementara itu, Rika Simon^[5] melakukan isomerisasi eugenol dengan menggunakan katalis padatan superbasa. Padatan superbasa dibuat dari reaksi padatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan padatan NaOH dan logam Na. Padatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}/\text{Na}$ yang telah disintesis diuji sifat katalitiknya untuk reaksi isomerisasi eugenol, dengan memperhatikan variasi faktor reaksi seperti suhu, waktu, dan berat katalis. Reaksi isomerisasi yang dilakukan oleh Rika Simon, tidak menghasilkan produk isomerisasi.

1.3 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini akan dibuat katalis Mg-Al hidrotalsit dengan rasio Mg/Al = 4 dan uji daya katalitiknya terhadap isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Katalis hidrotalsit disintesis dari $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dalam suasana basa. Dari reaksi katalisis isomerisasi eugenol ini akan diketahui apakah reaksi ini dapat menghasilkan isoeugenol dengan persentase selektivitas isomer *cis* dan *trans*-isoeugenol yang tinggi.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

- a) Melakukan sintesis katalis Mg-Al hidrotalsit dan karakterisasi katalis tersebut.
- b) Mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Mg-Al hidrotalsit terhadap reaksi isomerisasi eugenol dalam menghasilkan isoeugenol.

1.5 Hipotesis

Katalis Mg-Al hidrotalsit dapat mengkatalisis reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dan menghasilkan persentase selektivitas terhadap pembentukan isoeugenol yang cukup tinggi.

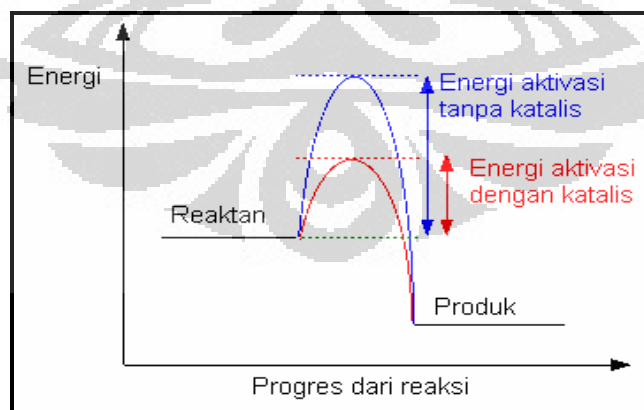
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis

2.1.1 Pengertian Umum Katalis

Katalis adalah zat lain selain reaktan dan produk, yang ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk mengubah/meningkatkan laju reaksi kimia mencapai keadaan kesetimbangan kimianya, tanpa katalis tersebut dikonsumsi oleh proses reaksi. Katalis dapat mempercepat reaksi dengan memberikan mekanisme alternatif yang berbeda dengan mekanisme reaksi tanpa katalis. Mekanisme alternatif tersebut mempunyai energi aktivasi yang lebih rendah daripada reaksi tanpa katalis. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan campuran reaksi untuk menghasilkan produk.



Gambar 2.1. Peranan katalis dalam menurunkan energi aktivasi

Berdasarkan fasanya, katalis dapat dikelompokkan menjadi 3 jenis, yaitu katalis homogen, katalis heterogen, dan katalis enzim. Istilah katalis homogen digunakan apabila katalis memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksi. Istilah katalis heterogen digunakan apabila katalis memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan dan produk reaksi. Selanjutnya katalis enzim merupakan molekul protein dengan ukuran koloid, memiliki fasa yang berada di antara katalis homogen dan heterogen.

2.1.2 Katalis Heterogen

Sistem katalisis heterogen adalah sistem yang paling luas digunakan dalam bidang industri, hal ini disebabkan karena sistem katalis heterogen memiliki beberapa keuntungan, misalnya dapat digunakan pada suhu tinggi sehingga dapat dioperasikan pada berbagai kondisi. Kemudian, secara luas digunakan karena tidak memerlukan tahap yang panjang untuk memisahkan produk dari katalis, serta ramah terhadap lingkungan.

Proses katalis heterogen lebih kompleks dibandingkan dengan katalis homogen, karena katalis yang digunakan berbeda fasanya dengan reaktan, sehingga katalis tidak terdistribusi secara merata dalam medium reaksi.

Mekanisme katalis heterogen meliputi lima langkah^[6], yaitu :

- a. Transport reaktan ke katalis
- b. Interaksi reaktan-reaktan dengan katalis (adsorpsi)
- c. Reaksi dari spesi-spesi yang teradsorpsi menghasilkan produk reaksi

- d. Desorpsi produk dari katalis
- e. Transport produk menjauhi katalis

Tahap a dan e melibatkan transport fisik. Pada tahap b dan d terdapat interaksi antara reaktan dan katalis yang melibatkan perubahan kimia, sedangkan tahap c merupakan tahap penurunan energi aktivasi reaksi.

2.2 Hidrotalsit

Senyawa hidrotalsit mempunyai formula umum $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}_{x/m})^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dengan ion divalen yang mungkin adalah Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , atau Ni^{2+} , sedangkan ion trivalennya bisa merupakan Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , atau La^{3+} , serta anionnya dapat berupa OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^- , atau SO_4^{2-} .

Belakangan ini, Hidrotalsit menjadi subjek penelitian yang menarik sebagai katalis heterogen yang ramah lingkungan, untuk menggantikan fungsi katalis homogen seperti KOH dan NaOH dalam reaksi yang dikatalisis oleh basa. Logam divalen yang banyak digunakan dalam pembuatan hidrotalsit adalah Mg^{2+} , sedangkan logam trivalennya adalah Al^{3+} . Garam yang paling banyak digunakan adalah $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ dan $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$.

2.2.1 Sifat Hidrotalsit

Sifat permukaan hidrotalsit sangat bergantung pada komposisi kimia dan prosedur preparasinya. Kandungan Mg dan Al pada hidrotalsit

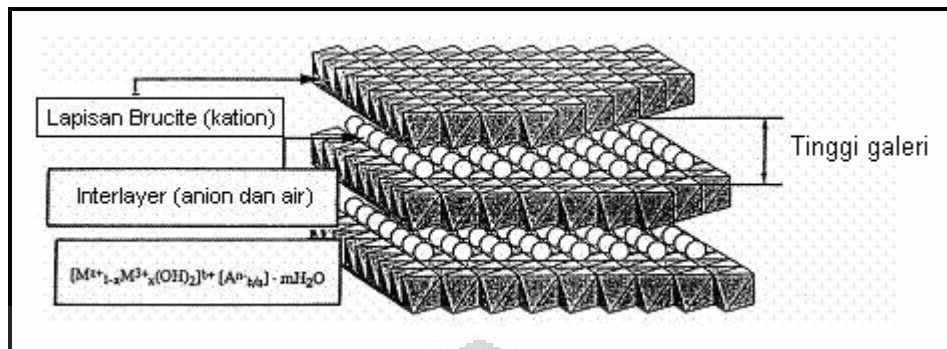
berpengaruh pada densitas dan kekuatan sisi basanya. Pada MgO murni, sisi basa kuat terdiri dari anion O^{2-} , sedangkan sisi permukaan hidrotalsit yang telah dikalsinasi mengandung beberapa bagian, yaitu:

- a. sisi basa lemah (gugus OH^-)
- b. sisi kebasaaan sedang (pasangan Mg-O)
- c. sisi kebasaaan kuat (O^{2-})

Tipe, kerapatan dan kekuatan sisi permukaan basa oksida dipengaruhi oleh komposisi penyusun oksida Mg-Al. Ketika sejumlah kecil Al ditambahkan ke dalam MgO, maka kerapatan sisi permukaan basa akan berkurang, karena adanya Al di permukaan.

2.2.2 Struktur Hidrotalsit

Struktur dan sifat permukaan katalis Mg-Al hidrotalsit sangat bergantung pada komposisi kimia, prosedur pembuatannya dan suhu kalsinasi. Hidrotalsit tergolong senyawa hidroksida dua lapisan, dimana strukturnya terdiri atas lapisan yang mirip *Brucite* $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$ bermuatan positif. Muatan positif yang ada merupakan hasil pertukaran sebagian kation M^{2+} dengan kation M^{3+} dan diseimbangkan oleh anion penyeimbang pada *interlayer*.



Gambar 2.2. Struktur hidrotalsit

Hidrotalsit yang dikalsinasi akan kehilangan molekul air dan mengakibatkan terjadinya konstruksi ulang struktur hidrotalsit. Ini disebut “efek memori” dari hidrotalsit yang dikalsinasi. Material yang terekonstruksi ini mengandung ion OH^- pada lapisan dalamnya. Kekuatan basa dari hidrotalsit terekonstruksi yang mengandung ion OH^- , lebih kuat dibandingkan dengan hidrotalsit sebelum dikalsinasi yang masing-masing mengandung ion CO_3^{2-} . Hidrotalsit yang terkalsinasi menjadi sangat aktif, mempunyai selektifitas yang tinggi, dan memainkan peran yang penting dalam reaksi-reaksi yang dikatalisis oleh katalis basa.

2.3 Minyak Cengkeh

Tanaman cengkeh (*Eugeniacyophyllata Thumb.*) merupakan salah satu jenis tanaman yang tumbuh subur di Indonesia, penghasil minyak atsiri berupa minyak cengkeh. Hardjono Sastrohamidjojo (1981) mengemukakan, bahwa komponen utama penyusun minyak cengkeh adalah eugenol (sekitar 80%) dan sisanya β -kariofilin serta seskuiterpen lain. Minyak cengkeh

merupakan salah satu dari minyak atsiri yang dapat diperoleh dari bunga, batang dan daun tumbuhan cengkeh, dengan cara distilasi uap atau ekstraksi. Kadar minyak cengkeh yang terkandung dalam bunga, tangkai bunga, dan daun masing-masing sekitar 16% -19%, 5% - 6% dan 3% - 4%.

Tanaman cengkeh banyak tumbuh di Nusantara, khususnya di kepulauan Maluku. Indonesia termasuk penghasil minyak cengkeh dalam jumlah besar^[7]. Di negara-negara importer, eugenol diproses lebih lanjut menjadi bermacam-macam produk yang lebih berguna untuk dijual kembali dengan harga yang lebih tinggi, sehingga mereka memperoleh nilai tambah dan keuntungan yang tidak sedikit. Beberapa produk turunan eugenol antara lain : Isoeugenol, Vanili, Etil Vanili dan lain-lain. Tanaman cengkeh dalam bahasa latin mempunyai beberapa nama yaitu, *Eugenia Aromatica*, *Eugenia Crropyta TUMB*, *Jambosa Caryophyllus Spengel* dan lain sebagainya.



(a)

(b)

Gambar 2.3. (a) Pohon dengan bunga cengkeh (b) Bunga cengkeh yang sudah dikeringkan.

Minyak cengkeh yang baru disuling, hampir tidak berwarna sampai kekuningan, warnanya semakin gelap oleh penuaan. Bau dan rasanya bersifat tipikal rempah, aromatik tinggi, kuat, dan tahan lama. Minyak daun cengkeh banyak digunakan dalam industri farmasi, parfum, kosmetik dan industri *flavor* makanan dan minuman. Minyak cengkeh mempunyai efek farmakologis sebagai anestesi lokal dan antiseptik mulut^[8].

2.4 Eugenol^[9]

Sifat-sifat eugenol adalah sebagai berikut :

Rumus molekul : $C_{10}H_{12}O_2$

Berat molekul : 164,20 g/mol

Titik didih_{1atm} : 256 °C

Titik leleh : -9 °C

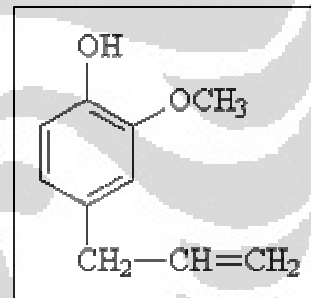
Berat jenis (20 °C) : 1,06 g/cm³

Indeks bias (20 °C) : 1,5410

Kelarutan : tidak larut dalam air,

larut dalam alkohol, eter, kloroform, dan asam asetat

Nama lain : 1-allyl-3-metoksi-4-hidroksi benzena atau 1-(3-metoksi – 4-hidroksi-benzena)-1-propena.



2-metoksi-4-(2-propenil)fenol

Eugenol adalah rantai allil tersubstitusi guaiakol dan merupakan salah satu senyawa kimia kelas allilbenzena. Eugenol berwarna kuning muda, yang dapat diekstraksi dari minyak essensial, khususnya dari minyak cengkeh,

pala, dan cinnamon. Senyawa yang bertanggung jawab untuk aroma cengkeh adalah eugenol. Eugenol digunakan dalam parfum, perasa, minyak esensial, dan dalam kedokteran sebagai antiseptik dan anastesi. Senyawa ini juga digunakan dalam produksi isoeugenol untuk pembuatan vanili, walaupun sekarang vanili banyak diproduksi dari fenol dan lignan.

2.5 Isoeugenol^[2]

Isoeugenol merupakan senyawa turunan eugenol, dan terdapat di dalam banyak minyak atsiri. Isoeugenol komersil merupakan campuran dari isomer *cis* dan *trans*. Senyawa ini merupakan bahan dasar dalam industri parfum, industri perasa pada makanan dan minuman. Oksidasi isoeugenol dan turunannya menghasilkan vanili dan turunan yang sesuai.

Sifat-sifat isoeugenol adalah sebagai berikut:

Nama lain : 2-metoksi-4-(1-propenil)fenol

Rumus molekul : $C_{10}H_{12}O_2$

Berat molekul : 164,20 g/mol

Isoeugenol mempunyai dua isomer, yaitu:

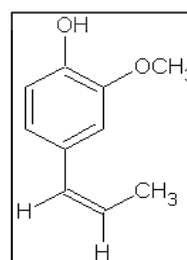
Isomer *cis*

Titik didih_{11mmHg} : 133 °C

Berat jenis (20 °C) : 1,088 g/mL

Indeks bias (20 °C) : 1,5724

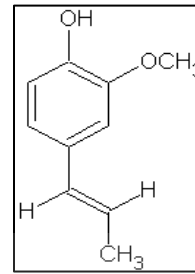
Isomer *cis*



Isomer *trans*

Titik didih_{12mmHg} : 140 °C
Titik lebur : 33 °C
Berat jenis (20 °C) : 1,087 g/mL
Indeks bias (20 °C) : 1,5778

Isomer *trans*



2.6 Reaksi Isomerisasi

Senyawa dengan rumus molekul yang sama, tetapi berbeda beberapa sifat fisika atau kimianya, disebut isomer dan peristiwa dimana terjadi perubahan ulang posisi atom karbon dan atom lainnya dalam suatu molekul, disebut isomerisasi. Perbedaan sifat fisika atau kimia tersebut disebabkan karena adanya perbedaan mengenai pengaturan atom karbon dalam isomer-isomernya. Lin dan Laidler dalam Dwivita Sari^[2] mengemukakan bahwa terdapat hubungan antara energi isomerisasi *cis-trans* dengan energi aktivasi ikatan π . Perhitungan menunjukkan bahwa energi aktivasi ikatan π sebesar ~ 62 kkal/mol, yang mendekati harga aktivasi isomerisasi *cis-trans* 2-butena yaitu sebesar 62,8 kkal/mol, diperoleh dengan pemanasan pada suhu 700 K. Oleh karena itu, dalam isomerisasi *cis-trans*, diperlukan energi aktivasi untuk memecahkan ikatan π reaktan.

Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol pertama kali dilakukan oleh Tiemann dalam Syaflan^[10] dengan sistem KOH, yaitu dengan mereaksikan 5 bagian eugenol dan 12,5 bagian kalium dalam 18 bagian amil alkohol,

kemudian dipanaskan pada suhu 140 °C selama 15-20 jam. Selanjutnya didestilasi uap, residu diasamkan dengan asam sulfat untuk memisahkan isoeugenol, yang dicuci dengan larutan natrium karbonat dan dimurnikan dengan destilasi. Amil alkohol dapat digantikan oleh metil, etil, atau butil alkohol.

2.7 Analisis dan Karakterisasi

2.7.1 Analisis Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-x merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan, dengan cara hamburan sinar-X. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik berenergi tinggi, dengan kisaran energi antara 200 eV sampai 1 MeV. Sinar-X dihasilkan dari interaksi antara pancaran elektron eksternal dengan elektron dalam kulit suatu atom. Alat yang digunakan disebut *X-Ray Diffractometer (XRD)*.

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis.

Atom-atom dalam zat padat akan menghamburkan sinar-X yang ditembakkan pada atom tersebut. Bila seberkas sinar menumbuk permukaan

kristal, maka sebagian sinar-X tersebut akan dihamburkan dan sebagian diteruskan ke lapisan bidang atom atau molekul lainnya.

Agar terjadi interferensi konstruktif maka berkas sinar-X yang dihamburkan tersebut harus berada dalam keadaan satu fasa. Dari Gambar 2. 5 dapat dilihat bahwa kondisi satu fasa terjadi bila jarak $MP + PN$ sama dengan suatu harga bilangan bulat (n) dari panjang gelombang radiasi (λ).

$$MP + PN = n \lambda ; n = \text{orde difraksi}$$

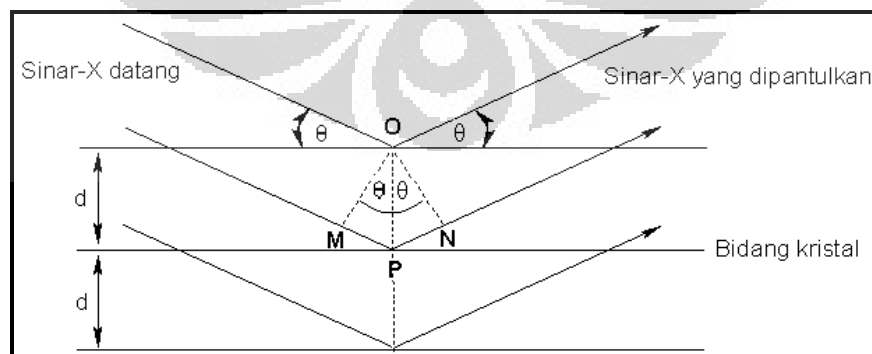
Karena $MP = PN = d \sin \theta$, maka interferensi konstruktif dari berkas sinar pada sudut θ adalah

$$n \lambda = 2 d \sin \theta ; d = \text{jarak antar kristal}$$

Persamaan tersebut dikenal sebagai persamaan Bragg, sedangkan sinar-X akan dipantulkan jika sudut dengan sinar-X sama dengan

$$2\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Sinar datang dengan sudut θ yang tidak memenuhi persamaan di atas akan mengalami interferensi destruktif.



Gambar 2.4. Pantulan sinar-X oleh bidang atom

Dari hasil pengukuran XRD didapatkan harga d dan sudut 2θ serta intensitasnya. Setiap unsur atau senyawa mempunyai harga d , sudut 2θ dan intensitas yang spesifik. Oleh karena itu, XRD dapat dipakai untuk menguji suatu zat secara dengan cara membandingkannya dengan harga d , sudut 2θ , dan intensitas standar dari kristal yang diuji.

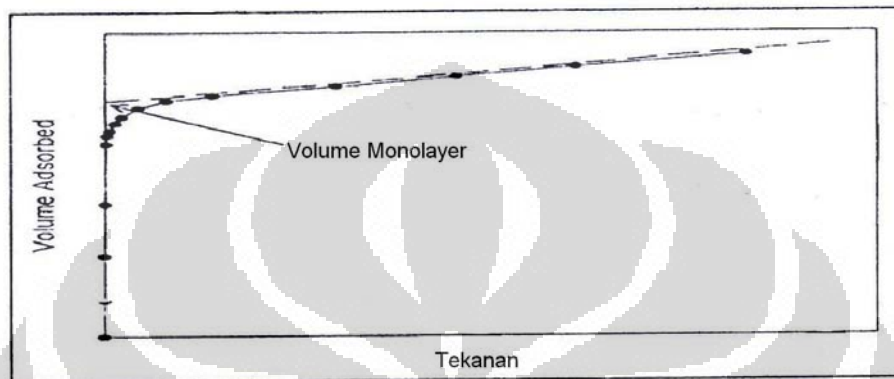
2.7.2 Analisis Luas Permukaan dan Ukuran Pori dengan Metode

BET^[11,12]

Metode yang sering digunakan dalam pengukuran luas permukaan suatu padatan berpori adalah metode *Brunauer Emmet and Teller* (BET). BET juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran dan volume pori suatu padatan berpori. Dasar pengukuran BET adalah fisisorpsi gas N_2 pada permukaan padatan berpori. Penentuan luas permukaan padatan total dilakukan melalui penentuan banyaknya gas yang diperlukan untuk menutup seluruh permukaan padatan.

Pada prosedur BET, sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tabung bervolume tertentu dan dipanaskan pada tekanan di atas 1 atm. Tempat sampel didinginkan dalam nitrogen cair kemudian sejumlah gas N_2 yang diketahui jumlahnya dimasukkan ke tempat tersebut. Apabila kesetimbangan tercapai, maka tekanan diukur, dan diketahui volume sistem, suhu serta nitrogen yang ditambahkan setiap saat. Perbedaan antara tekanan hasil perhitungan dan tekanan yang diperoleh dari pengukuran tiap

titik, maka jumlah adsorpsi nitrogen dapat dihitung. Plot yang baik dalam pengukuran tekanan terhadap volume dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.5. Contoh plot BET monolayer untuk penentuan luas permukaan

Dengan mengekstrapolasi kurva dan menerapkan persamaan BET, maka luas permukaan dapat ditentukan:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

Dimana P = Tekanan

V_{ads} = Volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P_0 = Tekanan jenuh (200-400 torr)

V_m = Volume yang diadsorpsi pada lapisan monolayer

C = Konstanta BET

Grafik yang diperoleh dengan $P/V(P_0 - P)$ sebagai sumbu y dan P/P_0 sebagai sumbu x akan menghasilkan garis lurus, sehingga slope serta

intersep persamaan garis tersebut dapat digunakan untuk menghitung nilai V_m dan C .

Luas permukaan katalis dapat dibagi menjadi beberapa kriteria, yaitu:

- Rendah (*low surface area*), apabila kurang dari $10 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sedang (*moderate surface area*), apabila antara $50 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$
- Tinggi (*high surface area*), apabila antara $200 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$
- Sangat tinggi (*very high surface area*), apabila lebih besar dari $800 \text{ m}^2/\text{g}$

Kemudian distribusi kelompok pori dikelompokkan menjadi:

- Mikropori (berpori kecil), apabila kurang dari $0,5 \text{ nm}$
- Mesopori (berpori sedang), apabila antara $1,0 - 3,0 \text{ nm}$
- Makropori (berpori besar), apabila lebih besar dari $5,0 \text{ nm}$

2.7.3 Kromatografi Gas^[13]

Kromatografi gas merupakan salah satu alat teknik pemisahan yang sering digunakan dalam analisis kimia. Proses pemisahan komponen-komponen sampel dalam kromatografi gas berlangsung di dalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen sampel dan fasa diam. Komponen-komponen yang akan dipisahkan, didistribusikan di antara dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Fasa gerak berfungsi membawa sampel, sedang fasa diam berfungsi untuk mengadsorpsi / partisi komponen. Interaksi tersebut dapat berupa absorpsi atau partisi. Jika fasa diamnya berupa padatan berpori, maka peristiwanya adalah

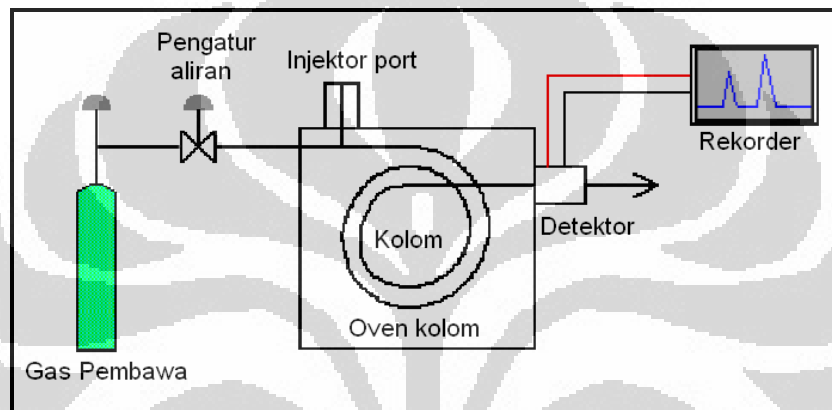
absorpsi, dan bila fasa diamnya berupa cairan peristiwanya adalah partisi gas-cair.

Proses kromatografi gas mirip dengan peristiwa gabungan antara ekstraksi dan destilasi. Proses pemisahannya dapat dipandang sebagai serangkaian peristiwa partisi, dimana sampel masuk ke dalam fasa cair, dan selang beberapa waktu akan teruapkan kembali. Interaksi antara sampel dengan fasa diam (cair) sangat menentukan berapa lama komponen-komponen sampel akan ditahan. Komponen-komponen yang mempunyai afinitas lebih rendah (tidak suka) terhadap fasa diam akan keluar dari kolom lebih dahulu. Sedangkan komponen-komponen dengan afinitas lebih besar (larut dengan baik) terhadap fasa diam akan keluar dari kolom kemudian.

Kromatografi gas merupakan metode yang tepat dan cepat untuk memisahkan campuran yang sangat rumit. Waktu yang dibutuhkan beragam, mulai dari beberapa detik untuk campuran sederhana sampai beberapa jam untuk campuran yang mengandung 500-1000 komponen. Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu retensi yang khas untuk setiap komponen. Waktu retensi ialah waktu yang menunjukkan berapa lama suatu senyawa tertahan dalam kolom.

Skema alat kromatografi gas dapat dilihat pada gambar 2.7. Prinsip kerja alat kromatografi gas yaitu sampel diinjeksikan ke dalam injektor, sampel dibawa oleh gas pembawa masuk ke dalam kolom yang berisi padatan sebagai fasa diam. Fasa diam memiliki sifat dapat berinteraksi dengan komponen-komponen dalam sampel, sehingga dapat menghambat

laju alir masing-masing komponen. Besarnya hambatan untuk masing-masing komponen berbeda, sehingga keluarannya sampel di ujung kolom tidak bersamaan. Komponen yang keluar dari kolom dilewatkan ke detektor, signal dari detektor dikirim melalui *amplifier* ke rekorder dan dicatat sebagai kromatogram.



Gambar 2.6. Skema alat kromatografi gas secara umum

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

1. Peralatan gelas
2. Timbangan analitis
3. Corong buchner
4. Kertas saring
5. Kertas pH indikator
6. Oven
7. Tanur
8. *Heating mantel*
9. Pengaduk magnetik
10. Botol polipropilen
11. Difraktometer sinar-X (XRD) Philips type PW 2213/20
12. Kromatografi gas (GC) HP 5890-II dan Agilent 6890N

3.1.2 Bahan

1. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a (Merck)
2. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.a (Merck)

3. Na_2CO_3 p.a (Merck)
4. NaOH p.a (Merck)
5. HCl teknis (PT. Brataco Chemica)
6. Kawat Aluminium (Adiwira Plastik)
7. Larutan NH_4OH 25% teknis (PT. Brataco Chemica)
8. Toluena teknis (PT. Brataco Chemica)
9. Dimetil Sulfoksida (DMSO) *for synthesis* (Merck)
10. Eugenol 99%
11. Akuademin

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Diagram Alir Prosedur Kerja

Diagram alir prosedur kerja dapat dilihat pada lampiran 1.

3.2.2 Preparasi Larutan untuk Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit

Katalis hidrotalsit yang dibuat adalah Mg-Al hidrotalsit dengan perbandingan mol Mg/Al = 4. Pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit diawali dengan preparasi larutan A dan larutan B.

Larutan A : Larutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dicampur dengan perbandingan mol 2,4 : 0,6

Larutan B : Larutan Na_2CO_3 dicampur dengan larutan NaOH dengan perbandingan mol 2,0 : 6,6

3.2.3 Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit

Larutan A di tempatkan dalam buret dan ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan B sambil diaduk dengan kecepatan konstan menggunakan pengaduk magnetik sampai membentuk gel homogen. Penambahan larutan A ke dalam larutan B berlangsung kurang lebih selama 4 jam. Gel yang terbentuk kemudian dimasukkan ke dalam botol polipropilen untuk *diaging* pada suhu $65\text{ }^\circ\text{C}$ selama 18 jam, kemudian gel tersebut disaring dan dicuci dengan akuademin sampai pH sama dengan 7. Endapan yang terbentuk dibuat pelet kemudian dikeringkan selama 12 jam pada suhu $80\text{ }^\circ\text{C}$, dan selanjutnya endapan dikalsinasi selama 18 jam. Pada penelitian ini dibuat katalis dengan variasi suhu kalsinasi, yaitu pada suhu 200 dan $450\text{ }^\circ\text{C}$. Katalis Mg-Al hidrotalsit ini kemudian dianalisis dengan difraktometer sinar-x (XRD)

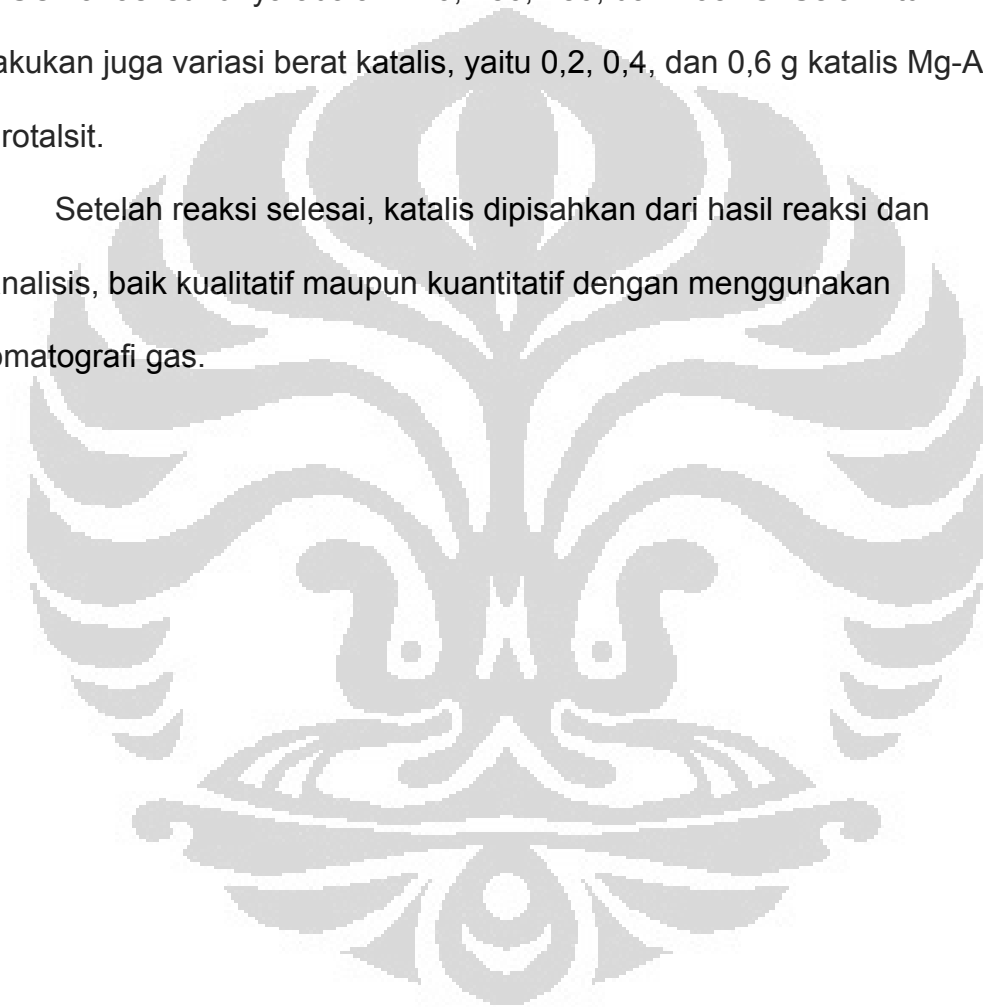
3.2.4 Uji Katalitik Katalis Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol

Reaksi isomerisasi eugenol dilakukan dengan cara memasukan 0,5 g eugenol, 20 mL pelarut, dan katalis Mg-Al hidrotalsit secara bersamaan ke

dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan termometer. Reaksi berlangsung selama 5 jam.

Reaksi isomerisasi dilakukan dengan memvariasikan suhu reaksi yaitu 40, 60, 80, dan 100 °C untuk pelarut toluena. Sedangkan untuk pelarut DMSO variasi suhunya adalah 120, 150, 180, dan 195 °C. Selain itu dilakukan juga variasi berat katalis, yaitu 0,2, 0,4, dan 0,6 g katalis Mg-Al hidrotalsit.

Setelah reaksi selesai, katalis dipisahkan dari hasil reaksi dan dianalisis, baik kualitatif maupun kuantitatif dengan menggunakan kromatografi gas.



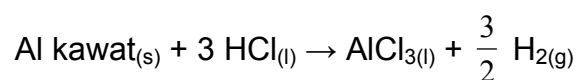
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Pada pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bertindak sebagai sumber aluminium. Aluminium nitrat yang digunakan pada penelitian ini berasal dari 2 sumber, yaitu kawat aluminium dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck. Penggunaan kawat aluminium dibuat dengan harapan untuk mendapatkan katalis dengan bahan baku yang lebih murah.

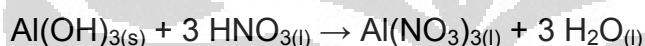
Pada pembuatan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, kawat aluminium tidak secara langsung dilarutkan ke dalam HNO_3 , karena HNO_3 pekat tidak bereaksi dengan aluminium. HNO_3 bersifat pengoksidasi kuat sehingga menghasilkan lapisan Al_2O_3 di permukaan logam. Lapisan oksida ini tidak dapat bereaksi lagi dengan HNO_3 sehingga bagian dalam terlindungi. Aluminium nitrat disintesis dari reaksi aluminium hidroksida dengan asam nitrat. Pada pembuatan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, diawali dengan menyiapkan larutan HCl:akuademin = 1:1. Kawat aluminium yang telah dipotong kurang lebih 1 mm sebanyak 8 g, dimasukkan ke dalam 200 mL HCl 1:1. Proses pelarutan kawat aluminium dalam HCl dilakukan untuk memperoleh aluminium dalam bentuk garamnya. Reaksi yang terjadi selama proses pelarutan kawat aluminium yaitu:



Setelah kawat aluminium larut, selanjutnya ditambahkan NH_4OH perlahan-lahan sambil diaduk dengan kecepatan konstan sampai terbentuk gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang berwarna putih, kemudian gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ dikeringkan untuk menghilangkan air yang masih terdapat dalam $\text{Al}(\text{OH})_3$. Reaksi yang terjadi pada pembentukan $\text{Al}(\text{OH})_3$ adalah:



Aluminium hidroksida yang dihasilkan berupa padatan bubuk berwarna putih. Setelah itu, aluminium nitrat dibentuk dari reaksi aluminium hidroksida dengan asam nitrat. Reaksi yang terjadi adalah:



Kawat aluminium yang digunakan mempunyai kemurnian 99,99%, sehingga $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hasil sintesis tidak dikarakterisasi lebih lanjut, dengan asumsi bahwa $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yang diperoleh adalah $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ yang diharapkan.

4.2 Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit

Pada penelitian ini dibuat katalis hidrotalsit dengan perbandingan mol $\text{Mg}/\text{Al} = 4$. Hal ini berdasarkan penelitian Kishore dan Kannan^[14], yang menyebutkan bahwa katalis hidrotalsit dengan ion divalen Mg^{2+} dan ion trivalen Al^{3+} dengan perbandingan mol $\text{Mg}/\text{Al} = 4$ memberikan aktivitas maksimum untuk reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol.

Tahap pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit, diawali dengan pembuatan larutan A dan larutan B.

Larutan A : Larutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dicampur dengan perbandingan mol 0,16 : 0,04

Larutan B : Larutan Na_2CO_3 dicampur dengan larutan NaOH dengan perbandingan mol 0,133 : 0,44

Larutan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dicampur dengan larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ menghasilkan larutan bening, begitu pula dengan campuran larutan Na_2CO_3 dengan larutan NaOH . Penambahan larutan NaOH dan Na_2CO_3 dimaksudkan untuk membuat kondisi reaksi basa, sehingga logam-logam dapat mengendap dengan sempurna, karena pada suasana asam, logam-logam akan larut. Larutan A ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam larutan B dengan menggunakan buret dan larutan diaduk dengan pengaduk magnet berkecepatan konstan, hal ini berlangsung selama kurang lebih 4 jam. Penambahan larutan A ke dalam Larutan B ini dilakukan agar reaksi berlangsung dalam suasana basa, karena katalis Mg-Al hidrotalsit terbentuk pada pH lebih dari 9^[15]. Reaksi yang terjadi selama proses berlangsung adalah:



Setelah pencampuran, terbentuk gel homogen yang berwarna putih. Gel ini dimasukkan ke dalam botol polipropilen, kemudian diletakkan dalam penangas air (lampiran 22) untuk dilakukan proses *aging* (gel dituakan secara *hidrotermal*) pada suhu 65 °C selama 18 jam. Proses *aging* ini bertujuan untuk menata struktur katalis agar lebih teratur sehingga akan

didapatkan katalis Mg-Al yang lebih kristalin, dan ukuran kristal yang lebih kecil, sehingga luas permukaan katalis semakin besar. Selama proses *aging*, reaksi yang terjadi adalah:

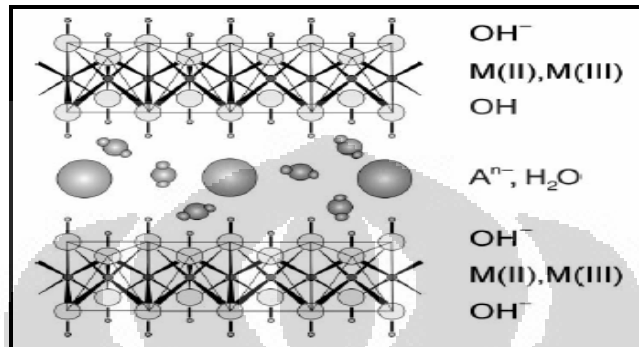


Setelah itu, gel dicuci dan disaring dengan akuademin sampai pH 7.

Hal ini dilakukan untuk memisahkan NaNO_3 yang larut dalam air dan untuk menghilangkan OH bebas yang menempel pada katalis yang akan dihasilkan, sehingga kebasaaan katalis hanya berasal dari Mg-Al hidrotalsit. Untuk mengujinya, digunakan kertas pH indikator. Endapan yang telah dicuci tersebut, kemudian dibentuk pelet, yang bertujuan untuk memudahkan pemisahan antara katalis dengan produk reaksi. Pelet yang telah dibentuk, dikeringkan pada suhu 80°C selama 12 jam, untuk menghilangkan air yang masih terdapat dalam hidrotalsit tersebut. Setelah itu, katalis dikalsinasi pada suhu 450°C selama 18 jam. Selain itu, dilakukan juga proses kalsinasi pada suhu 200°C yang bertujuan untuk mendapatkan katalis Mg-Al hidrotalsit yang mempunyai aktivitas maksimum untuk reaksi isomerisasi eugenol dalam menghasilkan produk isoeugenol.

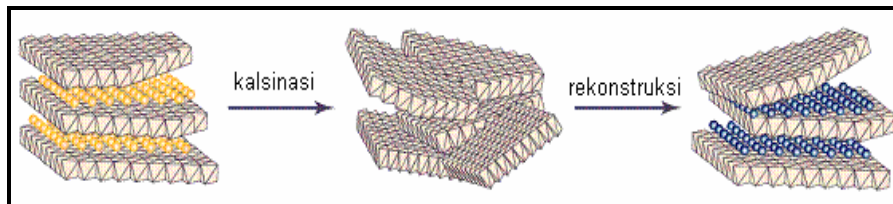
Sebelum proses kalsinasi, pada *interlayer* hidrotalsit masih mengandung molekul air dan anion (Gambar 4.1). Selama kalsinasi terdapat dua proses^[16,17] yaitu pada suhu $127\text{-}327^\circ\text{C}$ terjadi pelepasan molekul H_2O yang berasal dari *interlayer*. Sedangkan pada suhu di atas 327°C terjadi

pelepasan gas CO_2 dari anion karbonat yang berada pada *interlayer*. Kedua proses ini menyebabkan kenaikan luas permukaan pada Mg-Al hidrotalsit.



Gambar 4.1. Struktur senyawa hidroksida dua lapisan

Hidrotalsit yang dikalsinasi akan kehilangan molekul air dan mengakibatkan konstruksi ulang struktur hidrotalsit (Gambar 4.2). Material yang terekonstruksi ini mengandung ion OH^- pada *interlayemya*. Kekuatan basa dari hidrotalsit terekonstruksi yang mengandung ion OH^- , lebih kuat dibandingkan dengan hidrotalsit sebelum dikalsinasi yang masih mengandung ion CO_3^{2-} . Kalsinasi ini bertujuan untuk mendapatkan katalis yang lebih kristalin dan untuk mengaktifkan katalis Mg-Al hidrotalsit. Pada proses kalsinasi ini terjadi pembentukan MgO secara lengkap. Katalis Mg-Al hidrotalsit yang terbentuk berwarna putih.



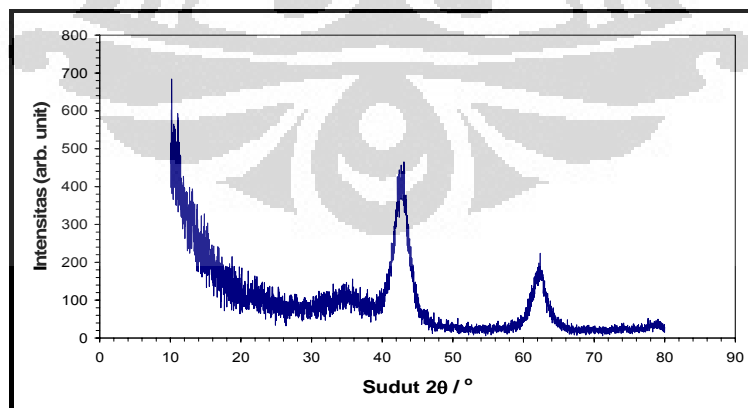
Gambar 4.2. Rekonstruksi hidrotalsit

4.3 Karakterisasi Katalis Mg-Al Hidrotalsit

4.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

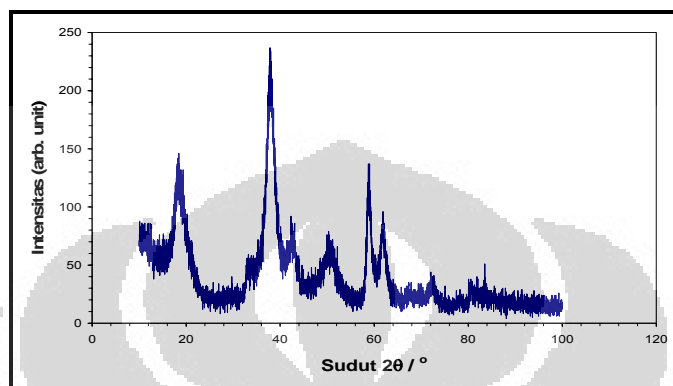
Katalis Mg-Al hidrotalsit yang telah dikalsinasi dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar-x. Analisis ini digunakan untuk menentukan struktur kristal katalis Mg-Al hidrotalsit. Dari pengukuran ini didapatkan nilai sudut difraksi (2θ), nilai jarak bidang kristal (d), dan nilai intensitasnya. Data yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar dari literatur untuk mengetahui apakah katalis Mg-Al hidrotalsit hasil sintesis sesuai atau tidak dengan literatur. Untuk membandingkan hasil katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck dengan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al, dapat dilihat pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4.

Difraktogram dari katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.3. Difraktogram katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck

Sedangkan difraktogram katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.4. Difraktogram katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al

Tabel 4.1. Data difraksi sinar-x Mg-Al hidrotalsit standar dan hasil sintesis

	Standar		Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck		Mg-Al Hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al	
	2θ	Int (%)	2θ	Int (%)	2θ	Int (%)
MgO	42,91	100,00	42,83	100,00	42,59	19,74
	62,29	45,10	62,37	61,72	61,75	32,81
Al_2O_3	19,45	40,00	19,03	-	18,09	43,49
	37,60	80,00	35,01	11,51	37,97	100,00

Dari data difraktogram yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar dari literatur. Terlihat bahwa katalis Mg-Al hidrotalsit, baik dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck maupun $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al, mempunyai struktur kristal MgO dan Al_2O_3 . Hal ini sesuai dengan literatur, jika katalis Mg-Al hidrotalsit dikalsinasi pada suhu $450\text{ }^\circ\text{C}$ maka akan terjadi rekonstruksi hidrotalsit menjadi campuran logam oksida Mg-Al^[1]. Katalis Mg-Al hidrotalsit, baik dari

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck maupun $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al dapat dikatakan memiliki struktur kristal yang sama, karena terdapat puncak pada nilai sudut difraksi (2θ) yang sama, hanya saja dengan intensitas yang berbeda-beda.

Dari data difraktogram, dapat dilihat bahwa ada kemiripan antara Mg-Al hidrotalsit sintesis dengan standar. Sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis Mg-Al hidrotalsit, baik dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck maupun $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al telah berhasil disintesis. Selain itu, dapat disimpulkan pula bahwa kawat aluminium dapat digunakan untuk pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit, walaupun hasilnya tidak sempurna dengan menggunakan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck. Hal itu terlihat dari difraktogram katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al yang menunjukkan adanya puncak selain puncak yang ada pada standar MgO dan Al_2O_3 . Hal ini disebabkan karena larutan yang digunakan dalam pembuatan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al menggunakan larutan teknis, sehingga kemungkinan terdapat adanya pengotor.

4.3.2 Metode BET

Karakterisasi katalis selanjutnya menggunakan metode BET dengan alat Quantachrome Autosorb 6. Autosorb 6 ini digunakan untuk mengetahui luas permukaan, serta volume dan ukuran jari-jari pori dari Mg-Al hidrotalsit. Berdasarkan percobaan sebelumnya^[18], kondisi pengukuran dalam menganalisis Mg-Al hidrotalsit yaitu berat katalis sebesar 0,2461 g dengan suhu gas N_2 150 °C dan proses analisis berlangsung selama 38,4 menit.

Hasil pengukuran luas permukaan Mg-Al hidrotalsit sintesis yang dilakukan oleh Wastiani adalah sebesar 180,3 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0,06219 mL/g, dan jari-jari pori sebesar 0,6898 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan Mg-Al hidrotalsit tergolong tinggi (*high surface area*) sehingga baik digunakan sebagai katalis. Distribusi pori termasuk mesopori yang berukuran mendekati 1 nm.

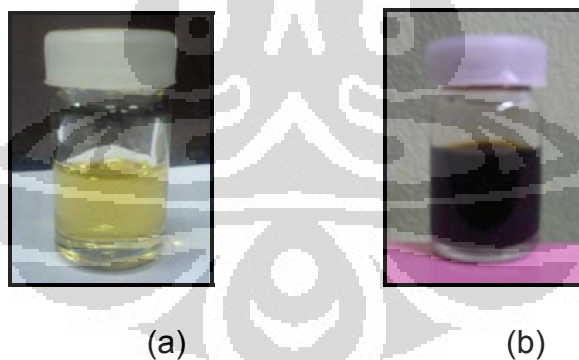
4.4 Uji Katalitik Katalis Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol

Isomerisasi merupakan peristiwa dimana terjadi perubahan ulang posisi atom C dan atom lainnya di dalam suatu molekul^[19]. Meskipun telah banyak pereaksi basa yang dipakai dalam berbagai reaksi isomerisasi, tetapi masih diperlukan pengujian terhadap pereaksi yang digunakan dengan tujuan memperoleh persentase hasil yang reaksi yang maksimal. Dengan demikian, pada penelitian ini dicoba digunakan katalis Mg-Al hidrotalsit untuk reaksi isomerisasi eugenol. Hidrotalsit secara luas telah digunakan sebagai katalis padatan basa menggantikan katalis cairan karena adanya beberapa keuntungan pada katalis heterogen, misalnya mudah dipisahkan dari produk reaksi, mengurangi limbah, dapat dilakukan regenerasi pada katalis dan harganya murah.

Uji katalitik reaksi isomerisasi yang dilakukan pada penelitian ini dilakukan dengan variasi pelarut, variasi suhu reaksi, variasi berat katalis,

dan perbandingan suhu kalsinasi pada pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit. Peralatan reaksi yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari labu bulat dimana satu leher dihubungkan dengan kondensor dan leher yang lainnya dihubungkan termometer untuk mengetahui suhu reaksi yang terjadi, dan *hot plate+stirrer*. Skema alat dapat dilihat pada Lampiran 22.

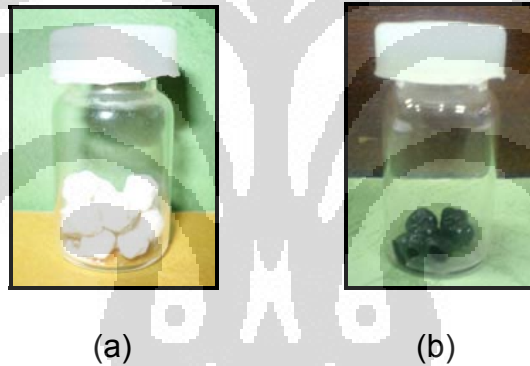
Eugenol yang digunakan pada penelitian ini merupakan eugenol yang mempunyai kemurnian sekitar 99 %. Eugenol berwarna kuning bening, tetapi setelah reaksi isomerisasi, larutan eugenol berubah menjadi berwarna kuning kecoklatan. Larutan ini berupa campuran antara substrat dan produk isomerisasi yang sulit untuk dipisahkan, karena perbedaan kepolaran yang sangat kecil atau bahkan hampir sama antara substrat awal dan produk isomerisasinya^[20].



Gambar 4.5. Gambar warna larutan eugenol (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi

Selain itu, warna katalis Mg-Al hidrotalsit yang telah digunakan untuk reaksi isomerisasi eugenol mengalami perubahan warna, seperti pada larutan

eugenol. Katalis Mg-Al hidrotalsit hasil sintesis berwarna putih, setelah digunakan untuk uji katalik terhadap reaksi isomerisasi eugenol, katalis Mg-Al hidrotalsit menjadi berwarna coklat. Hal ini dapat disebabkan karena terdapat produk hasil isomerisasi eugenol yang masih menempel pada katalis, dengan kata lain, terdapat sedikit produk yang tidak mengalami desorpsi dari katalis. Oleh karena itu, adsorpsi reaktan terhadap katalis tidak boleh terlalu kuat^[6]. Karena jika terjadi adsorpsi yang terlalu kuat, maka substrat tidak dapat meninggalkan permukaan sehingga katalis menjadi teracuni.



Gambar 4.6. Gambar warna katalis Mg-Al hidrotalsit (a) sebelum reaksi, (b) setelah reaksi

4.5 Analisis Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol

Hasil uji katalitik reaksi isomerisasi eugenol dianalisis, baik kualitatif maupun kuantitatif dengan menggunakan kromatografi gas. Kromatografi gas yang digunakan ada 2 macam, yaitu kromatografi gas

HP 5890-II dan Agilent 6890N. Hal ini dikarenakan kromatografi gas HP 5890-II mengalami kerusakan ketika penelitian berlangsung.

Kondisi pengoperasian kromatografi gas HP 5890:

Kolom : HP-innowax (panjang 60 meter, diameter 0,320 mm)
Detektor : FID
Fasa gerak : N₂
Suhu awal kolom : 100 °C
Waktu awal : 3,00 menit
Kecepatan : 20 °C/menit
Suhu akhir kolom : 260 °C
Waktu akhir : 3,00 menit
Suhu injektor : 270 °C
Suhu detektor : 260 °C
Volume injeksi : 1 µL

Sedangkan kondisi pengoperasian kromatografi gas Agilent 6890N:

Kolom : HP-5 (panjang 30 meter, diameter 0,32 mm)
Detektor : FID
Fasa gerak : H₂ (laju alir = 1 mL/menit)
Suhu awal kolom : 80 °C
Waktu awal : 1 menit
Kecepatan : 15 °C/menit
Suhu akhir kolom : 290 °C
Waktu akhir : 1 menit

Suhu injektor : 270 °C
Suhu detektor : 300 °C
Volume injeksi : 0,2 µL

Berdasarkan kromatogram yang diperoleh, dilakukan analisis kualitatif dengan cara mencocokkan waktu retensi yang sama atau mendekati waktu retensi standar eugenol dan isoeugenol. Untuk analisis kuantitatif, dilakukan dengan cara perhitungan luas area puncak dari komponen yang akan dihitung persentasenya. Pada penggunaan alat kromatografi gas yang berbeda, akan memberikan waktu retensi yang berbeda pula untuk setiap zat, karena kondisi pengoperasian kedua alat ini berbeda. Data kromatogram standar eugenol (Lampiran 6) dengan menggunakan kromatografi gas HP 5890 muncul puncak pada waktu retensi 10,986 menit, sedangkan standar *cis*-isoeugenol muncul pada waktu retensi 11,010 menit dan *trans*-isoeugenol pada waktu retensi 11,625 menit. Data kromatogram standar eugenol dengan menggunakan kromatografi gas Agilent 6890N muncul pada waktu retensi 8,637 menit (Lampiran 9), sedangkan standar *cis*-isoeugenol muncul pada waktu retensi 8,823 menit dan *trans*-isoeugenol pada waktu retensi 9,438 menit (Lampiran 10).

4.5.1 Variasi Pelarut

Pada penelitian ini dilakukan reaksi isomerisasi eugenol menggunakan variasi pelarut, yaitu pelarut toluena dan dimetil sulfoksida (DMSO). Variasi

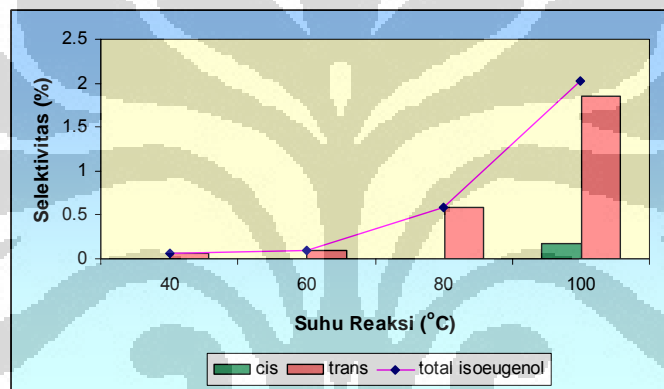
pelarut ini digunakan untuk memberikan kondisi suhu reaksi yang berbeda. Sehingga akan diketahui pengaruh suhu reaksi terhadap hasil reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Pelarut toluena mempunyai titik didih 110 °C sehingga kondisi suhu reaksi hanya dapat dilakukan di bawah titik didih tersebut. Sedangkan pelarut DMSO mempunyai titik didih yang lebih tinggi daripada toluena, yaitu sebesar 189 °C sehingga kondisi reaksi dapat dilakukan sampai suhu 195 °C.

4.5.1.1 Variasi Suhu Reaksi Menggunakan Pelarut Toluena

Suhu sangat mempengaruhi suatu reaksi, terutama dapat mengatasi energi aktivasi. Pada penelitian ini dilakukan 4 variasi suhu dengan menggunakan pelarut toluena, yaitu 40, 60, 80, dan 100 °C. Reaksi dilakukan dengan melarutkan 0,5 g eugenol ke dalam 20 mL pelarut toluena dan ditambahkan katalis Mg-Al hidrotalsit sebanyak 0,4 g. Pemilihan kondisi reaksi ini berdasarkan pada penelitian Mestika^[21] yang menyebutkan bahwa kondisi reaksi tersebut menghasilkan aktivitas maksimum untuk reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Reaksi dilakukan selama 5 jam sambil diaduk dengan kecepatan konstan. Dari data kromatogram seperti yang terlihat pada Lampiran 7 menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan adalah eugenol, isoeugenol, dan senyawa lain yang belum diidentifikasi.

Tabel 4.2. Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut toluena

Suhu (°C)	Selektivitas (%)		
	Total isoeugenol	<i>cis</i> -isoeugenol	<i>trans</i> -isoeugenol
40	0,07	0,00	0,07
60	0,09	0,00	0,09
80	0,59	0,00	0,59
100	2,02	0,17	1,85

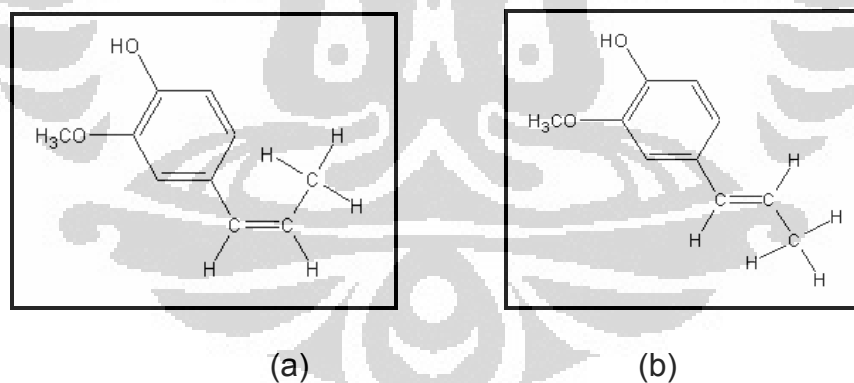


Gambar 4.7. Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut toluena

Dari Gambar 4.7 dapat dilihat, bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka semakin besar % selektivitas terhadap isoeugenol. Hal ini dapat terjadi karena adanya pengaruh dari faktor efek *termal* terhadap katalis Mg-Al hidrotalsit. Kenaikan suhu menyebabkan semakin terbukanya pusat-pusat aktif yang terdapat pada katalis, sehingga proses katalisis berlangsung lebih efektif dan hasil isoeugenol yang didapat mengalami peningkatan. Selain itu, secara kinetik umumnya semakin tinggi suhu, maka reaksi akan semakin

cepat berlangsung atau mencapai kesetimbangannya. Hal itu berarti bahwa produk yang dihasilkan akan semakin cepat terbentuk dengan waktu yang sama.

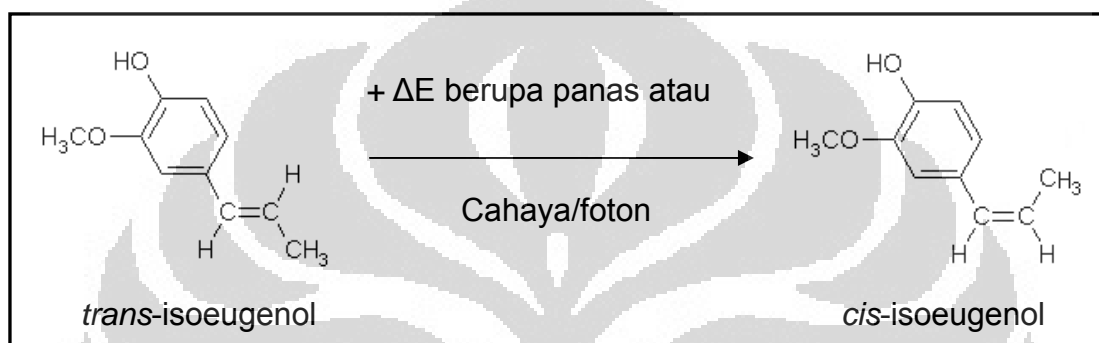
cis-isoeugenol terbentuk pada suhu 100 °C, sedangkan pada suhu yang lebih rendah tidak terlihat adanya pembentukan *cis*-isoeugenol. Hal tersebut disebabkan adanya bentuk geometri ikatan rangkap dua, maka perbedaan kestabilan produk mempunyai peran yang cukup penting, sehingga *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol akan mempunyai kestabilan yang berbeda. Berdasarkan struktur ruang, *cis*-isoeugenol mempunyai regangan yang lebih besar dibandingkan dengan *trans*-isoeugenol akibat adanya tolakan gugus yang berdekatan. Dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.8. Struktur geometri isoeugenol (a) *cis*-isoeugenol, (b) *trans*-isoeugenol

Berdasarkan pengaruh regangan ruang, *cis*-isoeugenol kurang stabil daripada *trans*-isoeugenol. Berarti, tingkat energi *cis* lebih tinggi daripada

trans. Jadi, dapat disimpulkan bahwa isomer *trans*-isoeugenol terbentuk pada suhu rendah, sedangkan isomer *cis*-isoeugenol terbentuk pada suhu yang lebih tinggi. Namun demikian, *trans*-isoeugenol akan dapat berubah menjadi *cis*-isoeugenol, bila ditambahkan energi (ΔE) berupa panas/termal (Δ) atau cahaya/foton ($h\nu$). Dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



Gambar 4.9. Perubahan *trans*-isoeugenol menjadi *cis*-isoeugenol dengan penambahan energi

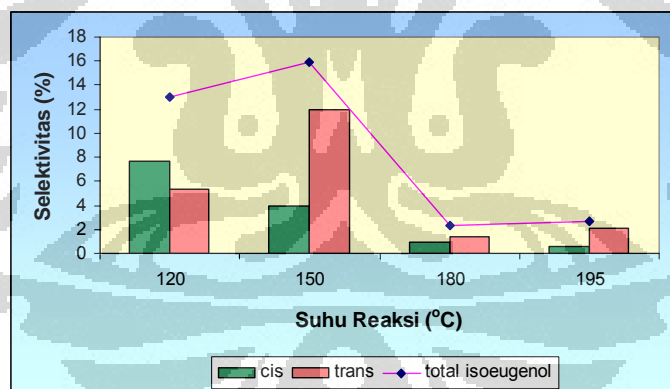
4.5.1.2 Variasi Suhu Reaksi Menggunakan Pelarut DMSO

Berdasarkan hasil reaksi variasi suhu dengan menggunakan pelarut toluena, bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka selektivitas terhadap isoeugenol semakin bagus. Oleh karena itu, dipilihlah pelarut dimetil sulfoksida (DMSO) yang mempunyai titik didih yang lebih tinggi daripada toluena, dengan harapan % selektivitas isoeugenol akan semakin besar. Reaksi dilakukan dengan melarutkan 0,5 g eugenol ke dalam 20 mL pelarut DMSO dan ditambahkan katalis Mg-Al hidrotalsit sebanyak 0,4 g. Reaksi dilakukan selama 5 jam sambil diaduk dengan kecepatan konstan. Dari data

kromatogram seperti yang dapat dilihat pada Lampiran 12, 13, 14, dan 15, menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan adalah eugenol, isoeugenol, dan senyawa lain yang belum diidentifikasi.

Tabel 4.3. Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut DMSO

Suhu (°C)	Selektivitas (%)		
	Total isoeugenol	<i>cis</i> -isoeugenol	<i>trans</i> -isoeugenol
120	13,06	7,66	5,40
150	15,86	3,93	11,93
180	2,36	0,98	1,38
195	2,69	0,62	2,07



Gambar 4.10. Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan pelarut DMSO

Pada hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan variasi suhu, yaitu 120, 150, 180, dan 195 °C, terlihat bahwa suhu optimum untuk pembentukan isoeugenol adalah pada suhu 150 °C. Pada kenaikan suhu 180 °C terjadi

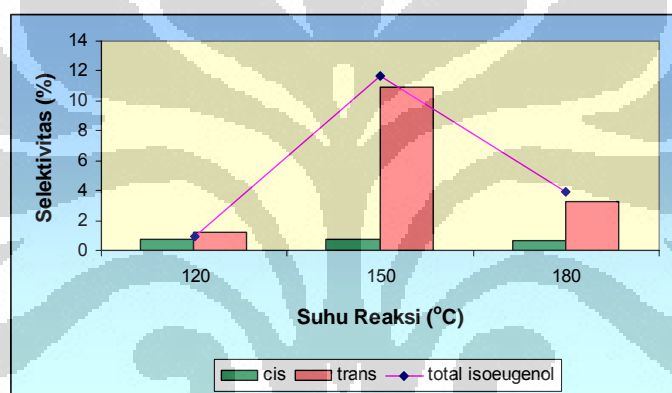
penurunan % selektivitas isoeugenol yang cukup signifikan. Hal ini dapat disebabkan karena adanya faktor kestabilan produk. Dalam hal ini adalah produk isoeugenol tidak stabil pada suhu yang tinggi atau bereaksi menghasilkan produk lain, sehingga hasil yang didapat mengalami penurunan. Kemungkinan lain yang menyebabkan penurunan % selektivitas isoeugenol adalah karena pada suhu tinggi terbentuk senyawa lain yang belum teridentifikasi.

4.5.2 Perbandingan Sumber Al pada Pembuatan Katalis Terhadap Selektivitas Isoeugenol

Pada penelitian ini dicoba dibuat katalis Mg-Al hidrotalsit dengan menggunakan aluminium kawat sebagai sumber Al. Hal ini dilakukan untuk mengetahui perbandingan persentase selektivitas isoeugenol dengan menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck. Kawat aluminium yang digunakan sebagai sumber Al pada pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit, dibuat dengan harapan untuk mendapatkan katalis dengan bahan baku yang lebih murah. Reaksi ini dilakukan pada kondisi reaksi yang sama dengan reaksi pada variasi suhu reaksi menggunakan pelarut DMSO. Kromatogram hasil reaksi ini dapat dilihat pada Lampiran 8.

Tabel 4.4. Hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al

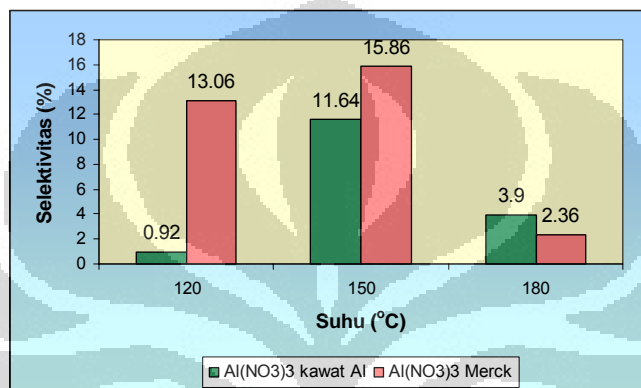
Suhu (°C)	Selektivitas (%)		
	Total isoeugenol	<i>cis</i> -isoeugenol	<i>trans</i> -isoeugenol
120	0,92	0,71	1,21
150	11,64	0,71	10,93
180	3,90	0,63	3,27



Gambar 4.11. Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al

Dari Gambar 4.11 dapat dilihat, bahwa pada suhu 150 °C terjadi kenaikan persentase selektivitas isoeugenol yang cukup berarti, sedangkan pada kenaikan suhu 180 °C, terjadi penurunan persentase selektivitas yang cukup besar. Hal ini dapat disebabkan karena adanya faktor kestabilan produk atau kemungkinan disebabkan karena pada suhu tinggi terbentuk produk samping lain.

Untuk mengetahui perbandingan persentase selektivitas isoeugenol dengan menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck, maka data hasil reaksi ini dibandingkan dengan data pada variasi suhu dengan menggunakan pelarut DMSO.



Gambar 4.12. Diagram perbandingan hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbedaan sumber Al pada pembuatan katalis

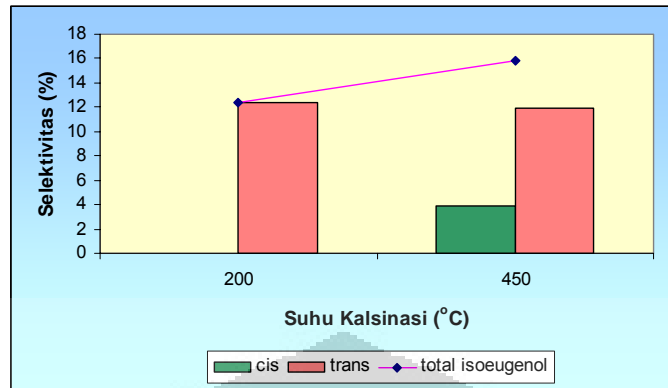
Dari diagram tersebut di atas dapat dilihat, bahwa suhu optimum untuk pembentukan isoeugenol pada kedua katalis adalah sama, yaitu pada suhu 150 °C. Namun demikian, keselektivitasan isoeugenol dengan menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck lebih besar dibandingkan dengan katalis Mg-Al dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al. Kemungkinan, hal ini dikarenakan adanya pengotor pada saat pembuatan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al, sehingga sedikit mempengaruhi aktivitas katalis dalam reaksi ini. Hal tersebut didukung oleh data difraktogram sinar-x, yang menunjukkan bahwa katalis Mg-Al hidrotalsit dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al hasilnya tidak sempurna dengan menggunakan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck.

4.5.3 Perbandingan Suhu Kalsinasi Pada Pembuatan Mg-Al Hidrotalsit

Suhu kalsinasi yang berbeda dalam pembuatan katalis Mg-Al hidrotalsit, akan mempengaruhi sifat permukaan serta aktivitas katalis Mg-Al hidrotalsit tersebut. Oleh karena itu, dilakukan perbandingan suhu kalsinasi pada pembuatan katalis untuk memperoleh katalis Mg-Al hidrotalsit yang mempunyai aktivitas terhadap selektivitas isoeugenol yang terbaik. Perbandingan suhu kalsinasi yang dilakukan yaitu 200 dan 450 °C. Reaksi dilakukan dengan melarutkan 0,5 g eugenol ke dalam 20 mL pelarut DMSO dan ditambahkan katalis Mg-Al hidrotalsit sebanyak 0,4 g. Reaksi dilakukan selama 5 jam, sambil diaduk dengan kecepatan konstan pada suhu 150 °C. Data kromatogram hasil reaksi isomerisasi dapat dilihat pada Lampiran 13 dan 16.

Tabel 4.5. Hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbandingan suhu kalsinasi

Suhu Kalsinasi (°C)	Selektivitas (%)		
	Total isoeugenol	<i>cis</i> -isoeugenol	<i>trans</i> -isoeugenol
200	12,43	0,00	12,43
450	15,86	3,93	11,93



Gambar 4.13. Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan perbandingan suhu kalsinasi

Berdasarkan data Tabel 4.5 dan Gambar 4.13, dapat diketahui bahwa katalis Mg-Al hidrotalsit yang dikalsinasi pada suhu 450 °C mempunyai aktivitas yang lebih baik untuk reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, dibandingkan dengan katalis yang dikalsinasi pada suhu 200 °C. Hal tersebut dapat disebabkan karena pada katalis hidrotalsit yang dikalsinasi pada suhu 200 °C masih terdapat anion karbonat pada *interlayer*, sebab pelepasan anion karbonat terjadi di atas suhu 327 °C. Kekuatan basa dari hidrotalsit yang mengandung ion OH⁻ adalah lebih kuat dibandingkan dengan hidrotalsit yang masih mengandung ion CO₃²⁻. Selain itu, luas permukaan katalis yang dikalsinasi pada suhu 200 °C kemungkinan lebih kecil dibandingkan katalis Mg-Al hidrotalsit yang dikalsinasi pada suhu 450 °C karena masih adanya ion karbonat yang menutupi permukaan katalis.

Selain itu, menurut Kishore dan Kannan^[3], katalis Mg-Al hidrotalsit yang dikalsinasi pada suhu rendah menunjukkan terbentuknya sisi basa

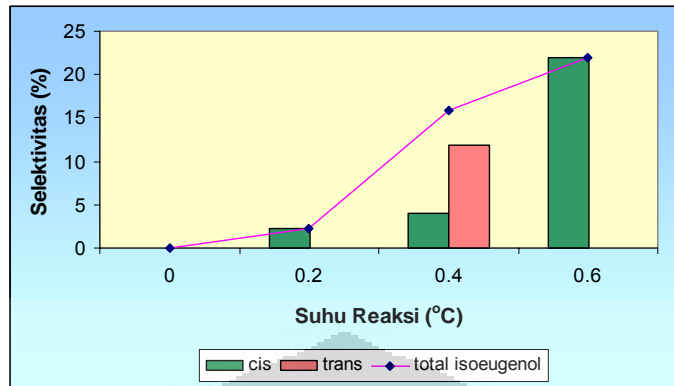
lewis, yang dibuktikan dengan adsorpsi CO menggunakan FTIR. Reaksi isomerisasi eugenol tidak efektif pada sisi basa lewis, tetapi membutuhkan sisi basa Bronsted. Sehingga aktivitas katalis Mg-Al hidrotalsit yang dikalsinasi pada suhu rendah kurang baik untuk reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol.

4.5.4 Variasi Berat Katalis

Pada tahap ini, reaksi isomerisasi dilakukan pada suhu reaksi optimum yaitu suhu 150 °C dan berat katalis yang divariasikan antara lain 0,2, 0,4, 0,6 g dan tanpa katalis. Reaksi dilakukan dengan melarutkan 0,5 g eugenol ke dalam 20 mL pelarut DMSO dan diaduk selama 5 jam dengan kecepatan konstan selama 5 jam. Dari data kromatogram seperti yang dapat dilihat pada Lampiran 13, 17, 18, dan 19 menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan adalah eugenol, isoeugenol, dan senyawa lain yang belum diidentifikasi.

Tabel 4.6. Hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan variasi berat katalis

Berat katalis (g)	Selektivitas (%)		
	Total isoeugenol	<i>cis</i> -isoeugenol	<i>trans</i> -isoeugenol
0	0,00	0,00	0,00
0,2	2,19	2,19	0,00
0,4	15,86	3,93	11,93
0,6	21,98	21,98	0,00



Gambar 4.14. Diagram hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan variasi berat katalis

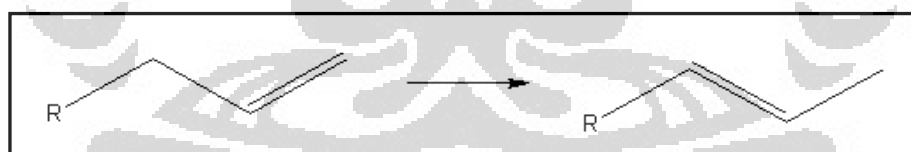
Pada Gambar 4.14 menunjukkan bahwa pada reaksi tanpa katalis, tidak terjadi pembentukan produk isoeugenol, seperti yang dapat dilihat pula pada kromatogram Lampiran 17. Hal ini disebabkan tidak adanya pusat aktif yang dapat mengkatalisis reaksi isomerisasi tersebut, sehingga reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol tidak dapat berlangsung. Dari data pada Tabel 4.6 dapat dilihat pula bahwa semakin banyak katalis yang digunakan maka semakin besar persentase selektivitas isoeugenol. Hal ini berkaitan dengan makin banyaknya katalis. Berarti jumlah pusat aktif semakin banyak, sehingga proses katalisis semakin efektif.

Dari semua hasil reaksi isomerisasi eugenol yang dilakukan, persentase selektivitas terhadap isoeugenol yang terbanyak, yaitu 21,98 %. Total isoeugenol yang diperoleh dalam penelitian ini, lebih kecil dari total isoeugenol yang diperoleh Aristiteka^[22] yang melakukan reaksi isomerisasi eugenol dengan menggunakan katalis γ -Al₂O₃/NaOH/Na. Persentase selektivitas produk *cis*-isoeugenol yang diperoleh adalah 79% dan produk

trans-isoeugenol sebesar 13,5%. Hal ini disebabkan karena sifat kebasaaan dari permukaan katalis akan mempengaruhi reaksi isomerisasi eugenol. Dalam hal ini, sifat kebasaaan dari permukaan katalis Mg-Al hidrotalsit masih rendah dibandingkan dengan katalis γ -Al₂O₃/NaOH/Na, sehingga reaksi tidak berjalan dengan sempurna. Dengan rendahnya sifat kebasaaan, menyebabkan sisi aktif pada permukaan katalis sedikit dan substrat yang dapat bereaksi menjadi sedikit sehingga produk yang dihasilkan juga sedikit.

4.6 Mekanisme Reaksi

Reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol sebenarnya merupakan reaksi yang cukup sederhana, karena hanya menggeser posisi ikatan rangkap dari ujung rantai ke ujung rantai suatu gugus propenil atau gugus allil.



Reaksi isomerisasi eugenol membutuhkan sisi basa Bronsted. Menurut konsep Bronsted, kekuatan basa dari permukaan padatan didefinisikan sebagai kemampuan permukaan untuk menerima sejumlah proton. Prinsip reaksi perpindahan ikatan rangkap pada gugus allil dalam reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, merupakan reaksi penataan ulang prototropik [1,3]^[20]. Reaksi penataan ulang prototropik adalah reaksi

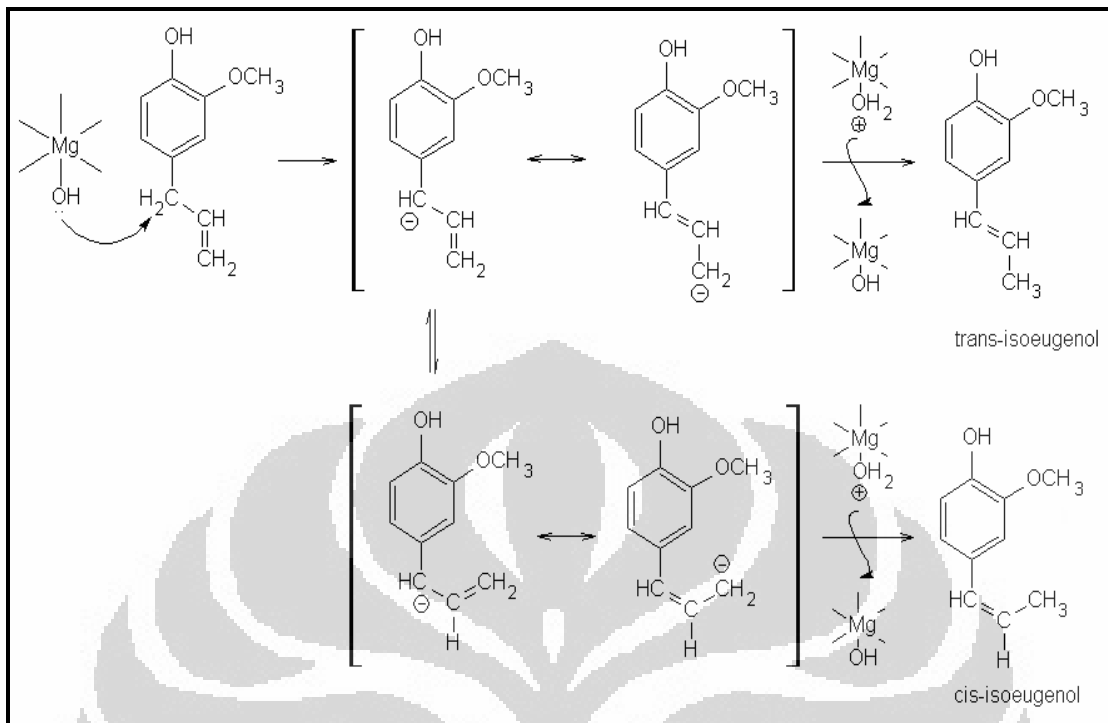
penataan ulang yang melibatkan perpindahan proton (ion hidrogen) pada suatu senyawa yang memiliki ikatan rangkap (senyawa yang tidak jenuh).

Mekanisme reaksinya terdiri dari dua tahapan reaksi, yaitu:

Tahap pertama, terjadi penarikan proton dari atom karbon posisi alil yang akan menghasilkan karbanion yang stabil. Karbanion adalah spesi atom karbon, yang kelebihan satu elektron pada kulit atom terluarnya, dan oleh karena itu bermuatan listrik negatif. Pembentukan karbanion adalah dengan cara pengusiran proton pada ikatan C-H oleh basa kuat. Karbanion hanya mempunyai waktu hidup yang pendek, pada umumnya (dalam larutan) hanya sebagai intermediet yang kemudian cepat berubah menjadi molekul yang lebih stabil.

Tahap kedua, terjadi pemasukan kembali proton (H^+) oleh kompleks basa dengan proton pada posisi karbanion yang stabil tersebut, dan diikuti dengan pembentukan olefina terkonyugasi yang stabil, yaitu pembentukan *non terminal double bond* (ikatan rangkap yang bukan terletak pada ujung rantai).

Kishore dan Kannan^[3] memperkirakan mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit, yang dapat dilihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. Mekanisme isomerisasi eugenol dengan bantuan katalis Mg-Al hidrotalsit

Isoegenol merupakan senyawa alkena yang lebih tersubstitusi dan memiliki sistem terdelokalisasi elektron lebih besar daripada eugenol. Oleh karena itu, isoeugenol lebih stabil daripada eugenol. Pada isoeugenol, ikatan rangkap pada rantai samping membentuk sistem konyugasi dengan elektron π di dalam cincin benzena, sedangkan elektron π pada eugenol tidak membentuk sistem konyugasi elektron π dengan cincin benzena. Berarti tingkat energi isoeugenol lebih rendah daripada eugenol, sehingga reaksi isomerisasi merupakan reaksi eksoterm.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis Mg-Al hidrotalsit dapat dibuat baik dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kawat Al maupun $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck.
2. Katalis Mg-Al hidrotalsit mampu mengkatalisis reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol.
3. Kondisi optimum untuk reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit dengan perbandingan mol Mg/Al=4 dicapai pada penggunaan pelarut DMSO dengan suhu reaksi $150\text{ }^\circ\text{C}$ dan berat katalis 0,6 g.
4. Hasil reaksi isomerisasi eugenol pada kondisi optimum memiliki persentase selektivitas isoeugenol sebesar 21,98%.
5. Suhu kalsinasi yang berbeda dalam sintesis Mg-Al hidrotalsit akan mempengaruhi sifat permukaan katalis tersebut sehingga mempengaruhi daya katalitiknya terhadap reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan penelitian dengan melakukan variasi perbandingan mol Mg/Al pada pembuatan katalis hidrotalsit.
2. Perlu dilakukan variasi suhu kalsinasi pada pembuatan katalis untuk mendapatkan kondisi optimum terhadap uji katalitik isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol.
3. Analisis lebih lanjut menggunakan GC-MS untuk mengidentifikasi produk samping yang terbentuk pada reaksi isomerisasi eugenol.



DAFTAR PUSTAKA

1. Wibowo, W., Priono Suwarso, W., Utari, T., Purwaningsih, H., 2002. *Aplikasi Reaksi Katalisis Heterogen Untuk Pembuatan Vanili Sintetik (3-Hidroksi-2-Metoksibenzaldehida) dari Eugenol (4-Allil-2-Metoksifenol) Minyak Cengkeh*. Makara, Sains, Vol. 6(3), hal 142-148.
2. Dwivita Sari, R. 2003. *Aplikasi V_2O_5 - MoO_3 pada Reaksi Pembuatan Vanilin dari Eugenol*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
3. Kishore, D., Kannan, K. 2004. *Double Bond Migration of Eugenol to Isoeugenol Over as-synthesized Hydrotalcites and Their Modified Forms*. J. App. catalysis A: General, p. 227-235.
4. Thach, L.N. Strauss, C.R., 2000. J. Chem. 38. 76.
5. Simon, R. 2005. *Pembuatan Katalis Padatan Superbasa dan Studi Uji Katalitiknya Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
6. Wibowo, W. 2004. *Hand Out Kuliah Kapita Selektia Kimia Fisik III : Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Departemen Kimia FMIPA UI, Depok.
7. Sykes, P. 1999. *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik*. Edisi keenam. PT. Gramedia, Jakarta.

8. Gennaro, A. R., *et al.*, Eds. 1995. *Remington's :Practice of Pharmacy*. 12th ed. Pennsylvania : Mack Publishing Company Easton, p. 639-647, 1399-1402, 1585-1591.
9. <http://en.wikipedia.org/wiki/Eugenol>. 18 Desember 2007 pkl. 17.14.
10. Syaflan, M. 1996. *Kandungan Eugenol Minyak Bunga Cengkeh pada Pelbagai Lama Distilasi dan Peningkatan Rendemen Vanilin dengan Asetilasi Eugenol*. Tesis Sarjana Utama. Program Pasca Sarjana Program Studi Teknologi Hasil Perkebunan, UGM, Yogyakarta.
11. Satterfield, C. N. 1991. *Heterogenous Catalyst in Industrial Practice*, 2nd ed. Mc Graw-Hill, Inc. New York.
12. Gates B.C, 1992. *Catalytic Chemistry*, John Wiley and sons Inc. New York.
13. Sunardi. 2004. *Diktat Kuliah Cara-Cara Pemisahan*. Departemen Kimia FMIPA UI, Depok.
14. Kishore, D., Kannan, K. 2002. *Isomerization of eugenol and safrole over MgAl hydrotalcite, a solid base catalyst*. J. Royal Soc. Chem: Green Chemistry, p. 607–610.
15. Miyata, S., Okada, A. 1980. *Hydrotalcites having a hexagonal needle-like crystal structure and process for production thereof*. United States Patent 4351814.
16. D. Tichit, *etc.* 1995. *J. Catal.* 151. 50.

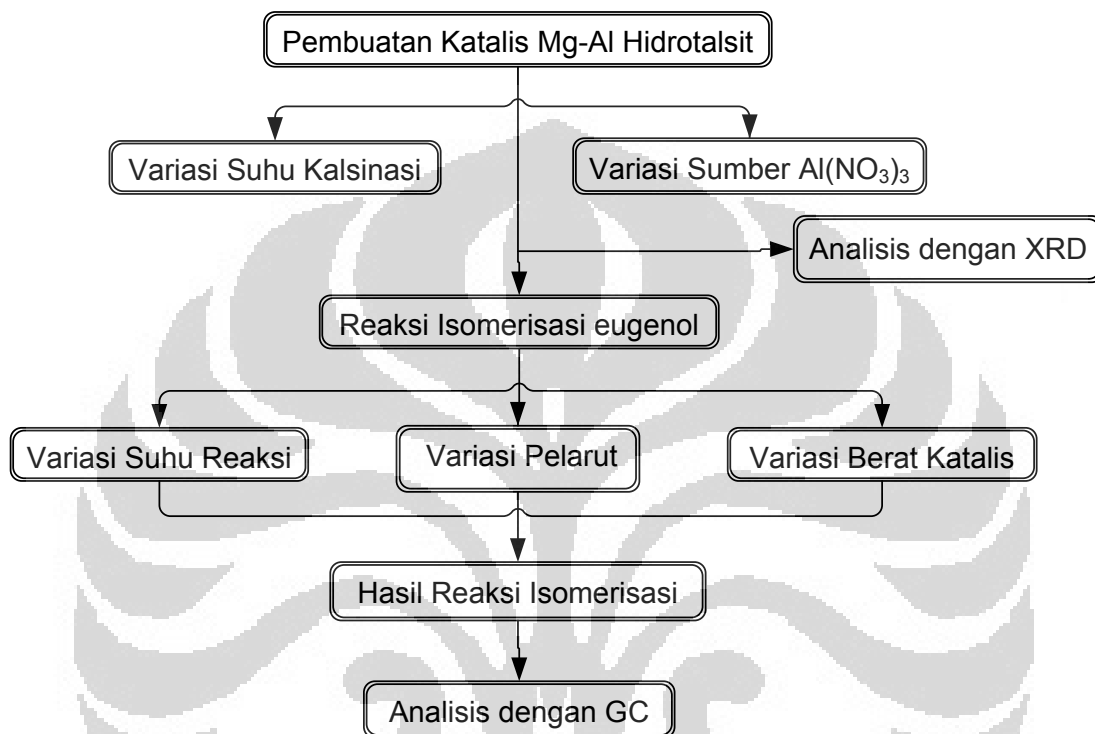
17. K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez-Valente and F. Figueras, 1998.
J.Catal. 173, p. 115.
18. Wastiani, R. 2002. *Pembuatan Katalis Alumina Hidrotalsit dan Uji Daya Katalitiknya Dalam Reaksi Dehidrasi Etanol*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
19. Franisal, Nur., Riswiyanto, Priyono Suwarso, W. 2004. *Kimia Organik Menuju Olimpiade Kimia*. Depok: PT Bina Sumber Daya MIPA.
20. Priyono Suwarso, W., Sukri, T., Wijaya, H., 2002. *Reaksi Penataan Ulang Sigmatropik Hidrogen [1,3] Secara Termal dan Reaksi Penataan Ulang Prototropik [1,3] yang Dikatalisis Oleh Katalis Transfer Fase (PTC), [18]-Crown Ether-6: Semi-Sintesis Vanili dari Eugenol*. Makara, Sains, Vol. 6(1), hal 36-44.
21. Mestika, Y. 2003. *Sintesis Katalis Hidrotalsit Mg/Al = 4 dan Aplikasinya pada Isomerisasi Eugenol dengan Menggunakan Pelarut Toluena*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
22. Aristiteka, R. 2000. *Pembuatan Katalis Padatan Superbasa Untuk Uji Katalitik Reaksi Isomerisasi Eugenol*. Karya utama Sarjana Kimia. FMIPA UI, Depok.
23. Atkins, P.W. 1997. *Kimia Fisik Jilid 2*. Penerjemah: Irma I. Kartohadiprojo. Erlangga, Jakarta.
24. Anonim. 2005. *Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael Additions*. dir Humboldt-Universität zu Berlin, p. 66-99.

25. Fessenden, Fessenden. 1983. *Kimia Organik*. Penerjemah: Aloysius Hadyana. Erlangga, Jakarta.
26. Rumondang, B. 2004. *Reaksi Asetilisasi Eugenol dan Oksidasi Metil Isoeugenol*. Teknik Kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara.
27. Kadarohman, A. 1994. *Mempelajari Mekanisme Reaksi dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*. Tesis Sarjana Utama. Fakultas Pasca Sarjana, UGM, Yogyakarta.
28. Vogel. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Penerjemah: Setiono dkk. PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta.

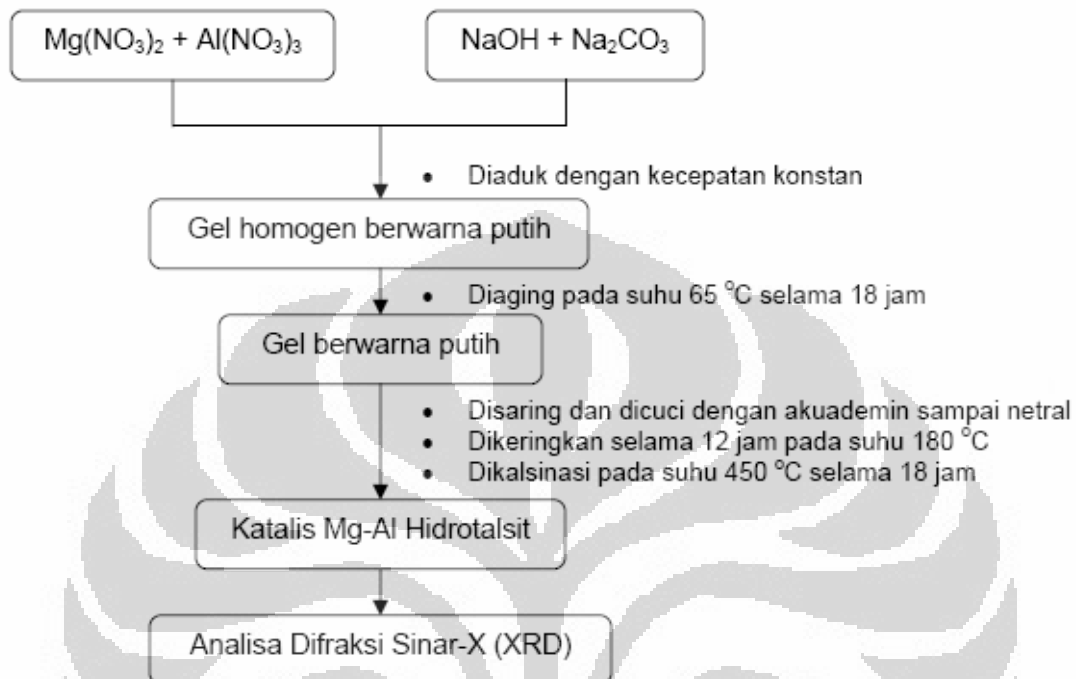


Lampiran 1

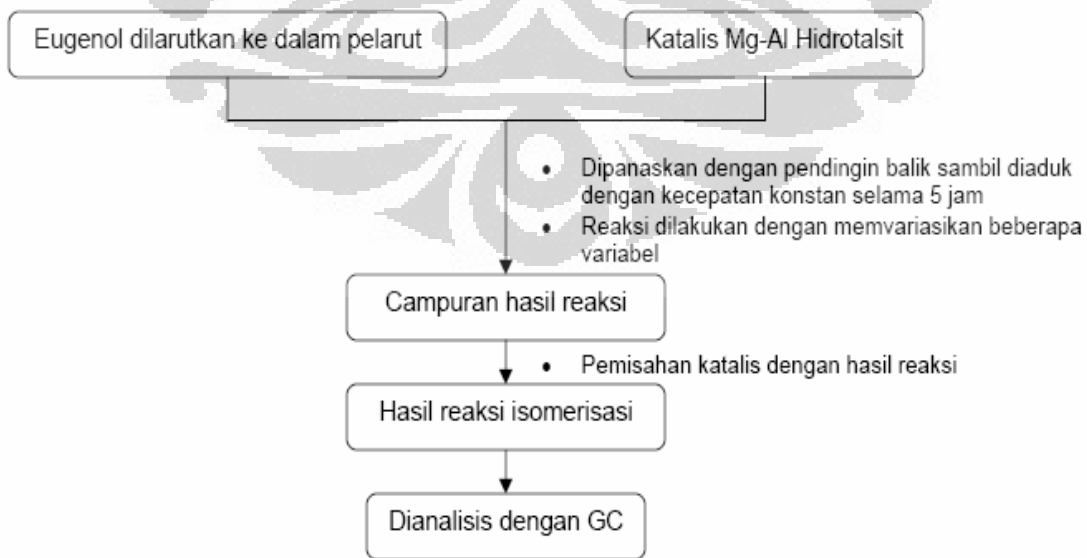
Diagram Alir Prosedur Kerja



Pembuatan Katalis Mg-Al Hidrotalsit



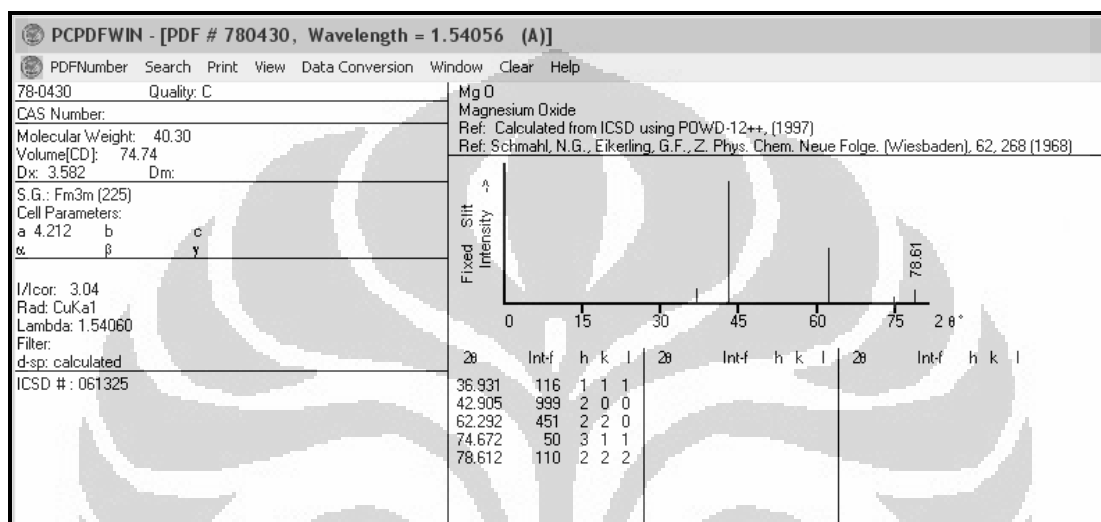
Uji Katalitik Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Isomerisasi Eugenol



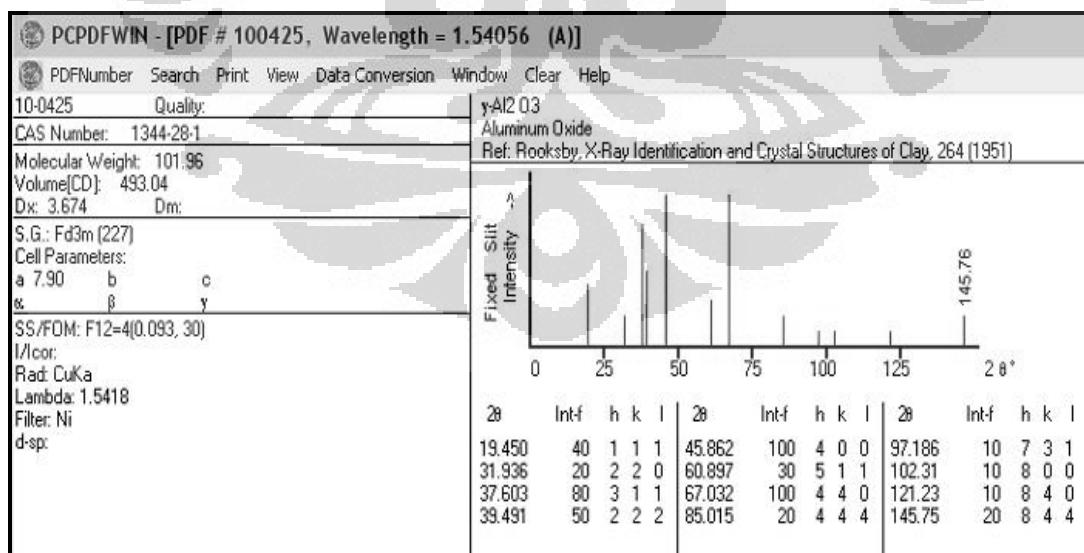
Lampiran 2

Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Standar

Standar MgO



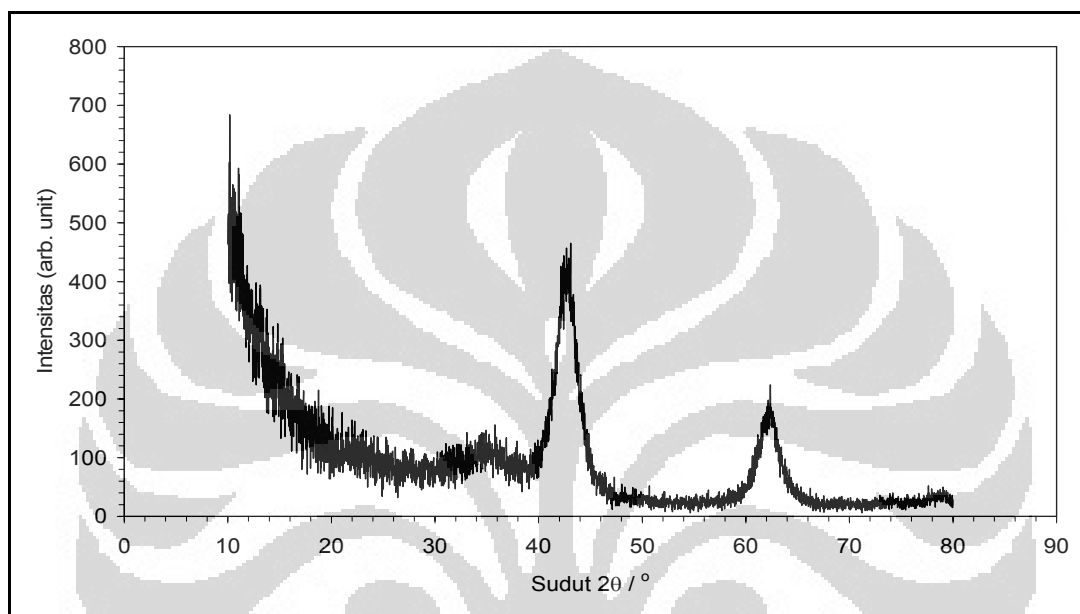
Standar Al₂O₃



Lampiran 3

Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Katalis Mg-Al Hidrotalsit dari

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Merck

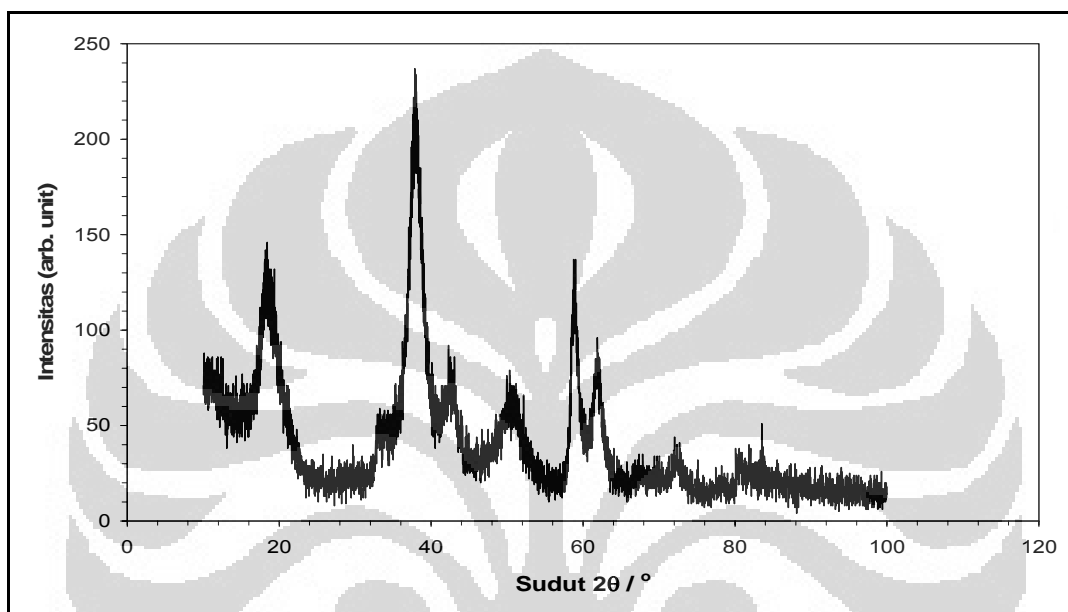


No.	Pos. [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	35.0066	45.78	12	2.56117	11.18	11.51
2	42.832	273.42	10	2.10962	97.1	100
3	62.3688	120.57	7	1.48765	58.87	60.63

Lampiran 4

Difraktogram dan Data Difraksi Sinar-X Katalis MgAl Hidrotalsit dari

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Kawat Al



No.	Pos. [°2Th.]	Area [cts*°2Th.]	Backgr.[cts]	d-spacing [Å]	Height [cts]	Rel. Int. [%]
1	18.0917	78.41	29	4.89934	51.05	43.49
2	33.0251	10.76	18	2.71017	14.01	11.94
3	37.9731	90.14	26	2.36763	117.37	100
4	42.5937	47.46	24.81	2.12087	23.17	19.74
5	50.6279	84.71	17	1.80154	23.64	20.14
6	58.6965	82.42	13	1.57167	64.39	54.86
7	61.7545	59.16	13	1.50097	38.52	32.81

Lampiran 5

Hasil Pengukuran BET

Date: 02/03/02 Page 1

Laboratorium RRK-RGA Jurusan TGP FTUI
Quantachrome Autosorb 6 Automated Gas Sorption System Report
ANYGAS Version 2.40

Sample ID..... Kim 1
Sample Description..... Hidrotalsit Mg/Al
Comments.....
Gas Type..... Nitrogen
Cross-Sec Area.. 16.2 Å² Corr Factor.. 6.580E-05 Molec Wgt.. 28.0134
Sample Weight... 0.3447 g P/Po Toler... 4 File Name.. KIM1.PAW
Analysis Time... 38.4 min Equil Time... 2 Operator... Eko
Outgas Time..... 14.0 hrs Outgas Temp.. 150 °C Station #... 4
End of Run..... Sun Feb 03 15:53:11

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Single-Point BET.....	1.737E+02	m ² /g
Multi-Point BET.....	1.803E+02	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	3.166E+02	m ² /g
Meso Pore Area.....	1.803E+02	m ² /g
* t-Method Micro Pore Area.....	0.000E+00	m ² /g
DR-Method Micro Pore Area.....	2.523E+02	m ² /g

PORE VOLUME DATA

Total Pore Volume for pores with Radius less than 7.9 Å at P/Po = 0.10192.....	6.219E-02	cc/g
* t-Method Micro Pore Volume.....	0.000E+00	cc/g

PORE SIZE DATA

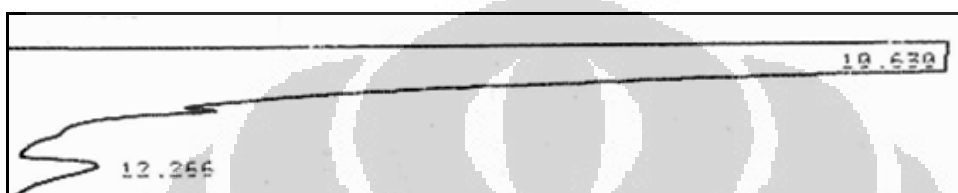
Average Pore Radius.....	6.898E+00	Å
--------------------------	-----------	---

* Note: MP and t-Method values based on data points with t-Tags.

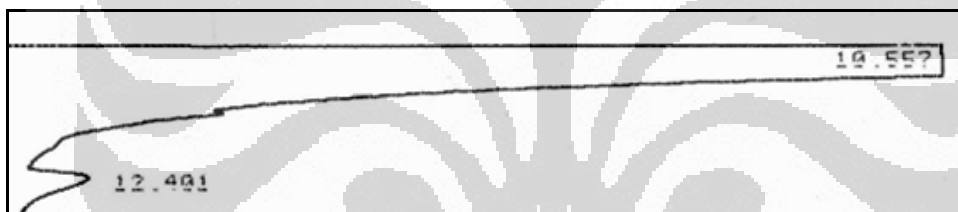
Lampiran 7

Kromatogram GC Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Variasi Suhu Menggunakan Pelarut Toluena

Suhu 40 °C



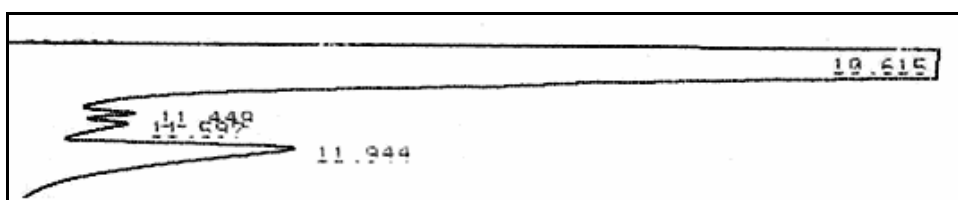
Suhu 60 °C



Suhu 80 °C



Suhu 100 °C

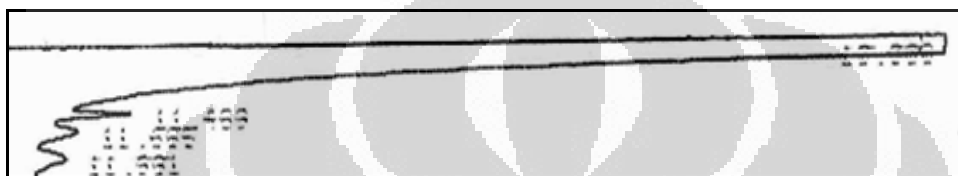


Lampiran 8

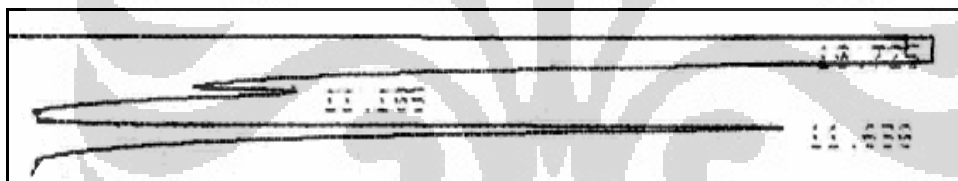
Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Variasi Suhu

Menggunakan Pelarut DMSO

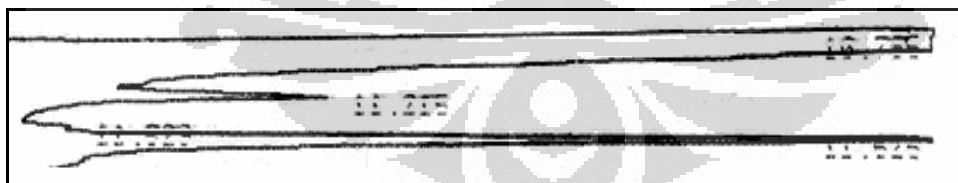
Suhu 120 °C



Suhu 150 °C

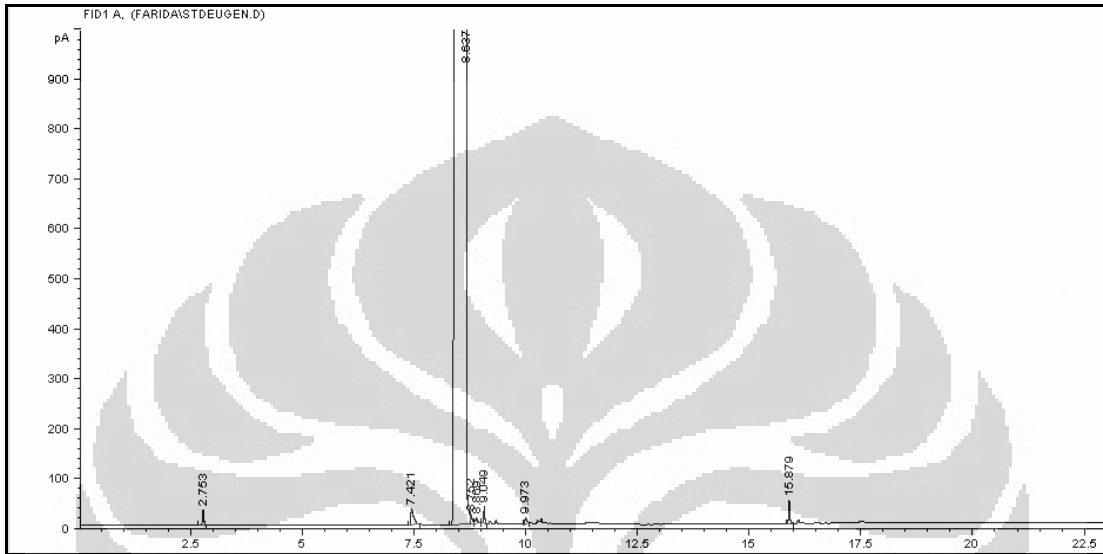


Suhu 180 °C



Lampiran 9

Kromatogram Gas Standar Eugenol

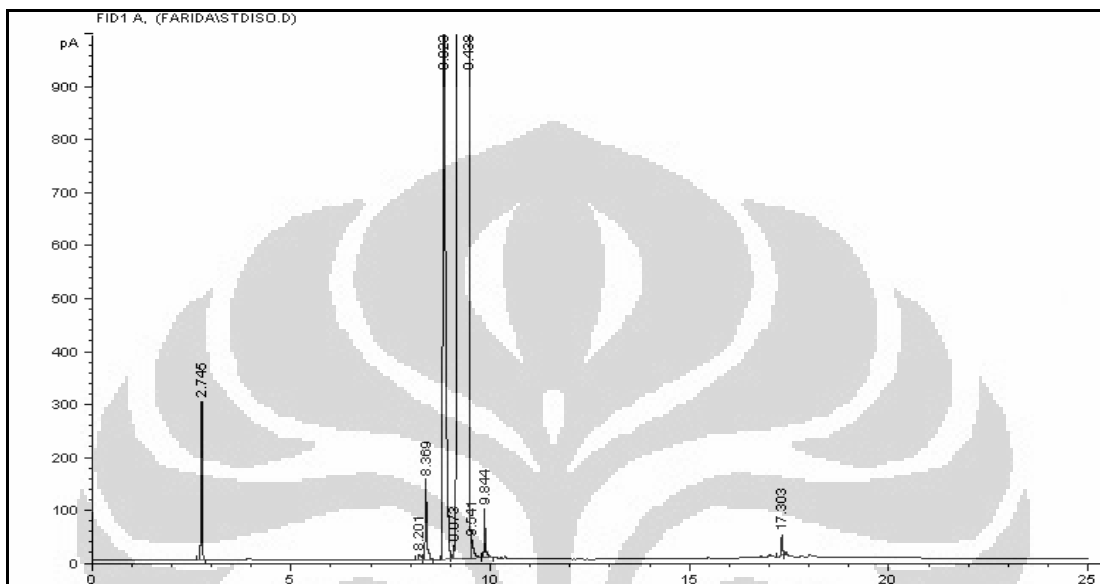


Peak	RetTime	Width	Area	Height	Area	Name
		[min]	[pA*s]	[pA]	%	
1	2.753	0.032	60.52015	29.24052	0.0473	?
2	7.421	0.0648	138.95874	30.27649	0.1086	?
3	8.637	0.1089	1.27E+05	1.42E+04	99.63915	eugenol
4	9.049	0.0267	56.81476	33.04356	0.0444	?
5	9.973	0.0416	33.53263	11.7302	0.02621	?
6	15.879	0.0303	92.90491	46.96446	0.07261	?

Totals : 1.27E+05 1.43E+04

Lampiran 10

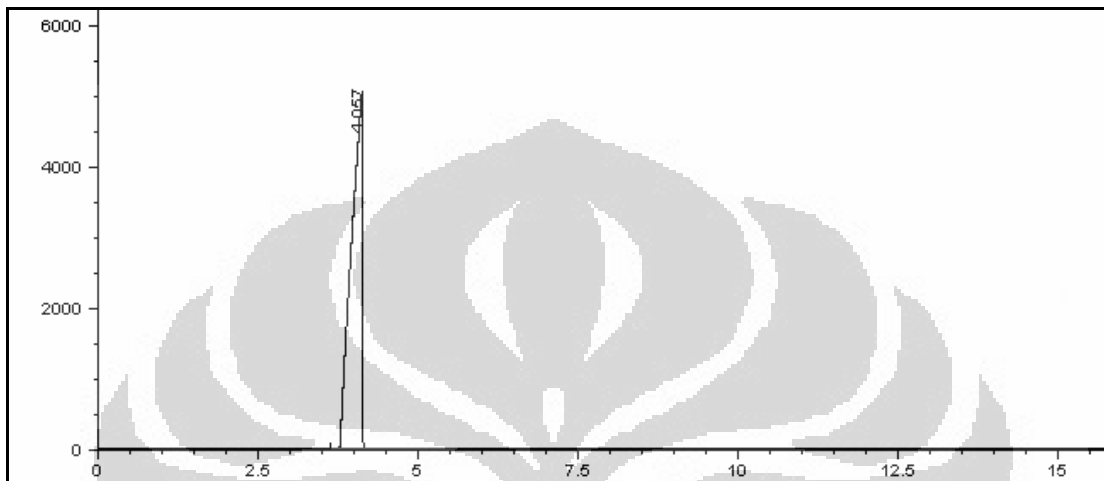
Kromatogram Gas Standar Isoeugenol



Peak	RetTime	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	Name
1	2.745	0.0325	630.59045	298.78131	0.43265	?
2	8.201	0.0801	43.3331	7.95513	0.02973	?
3	8.369	0.0413	417.16306	150.74501	0.28622	?
4	8.823	0.0621	5796.59082	1361.4652	3.97705	<i>cis</i> -isoeugenol
5	9.073	0.0389	61.6955	24.36545	0.04233	?
6	9.438	0.1278	1.38E+05	1.35E+04	94.9379	<i>trans</i> -isoeugenol
7	9.541	0.0565	114.10676	33.64541	0.07829	?
8	9.844	0.0361	224.46336	92.18995	0.154	?
9	17.303	0.0376	90.11636	37.36935	0.06183	?
Totals	:			1.46E+05	1.55E+04	

Lampiran 11

Kromatogram Gas Standar Pelarut DMSO

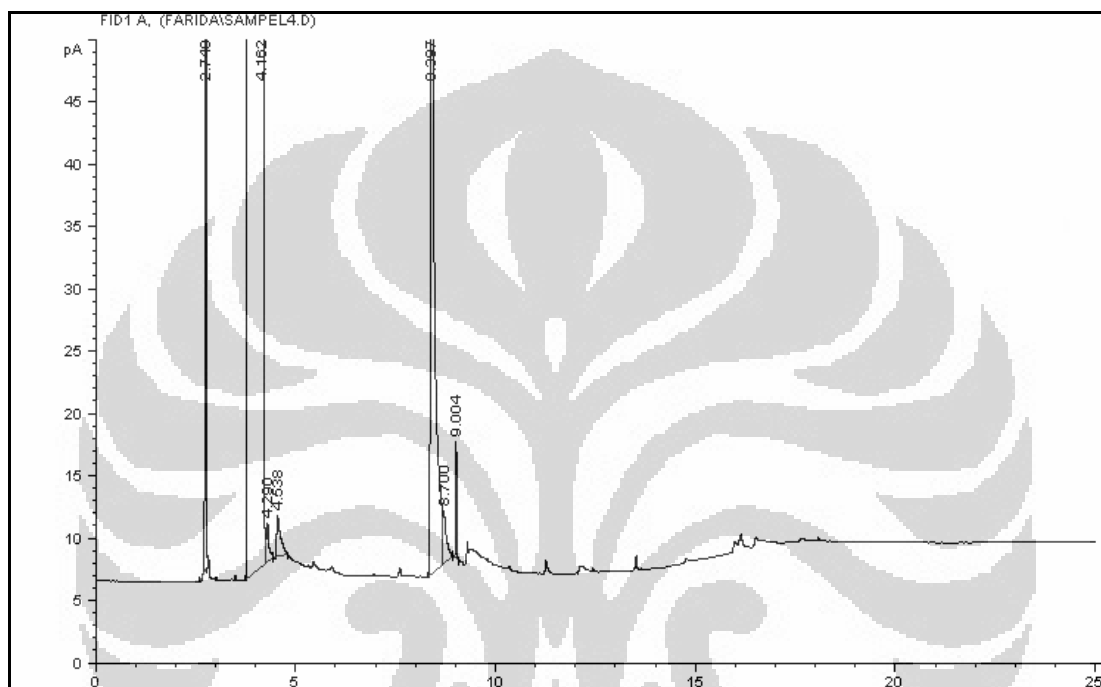


Peak	RetTime	Width [min]	Area [pA*s]	Area [%]	Name
1	4.122	0.1478	5.95E+04	1.00E+02	pelarut DMSO
Totals	:		5.95E+04		

Lampiran 12

Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 120 °C

Menggunakan Pelarut DMSO

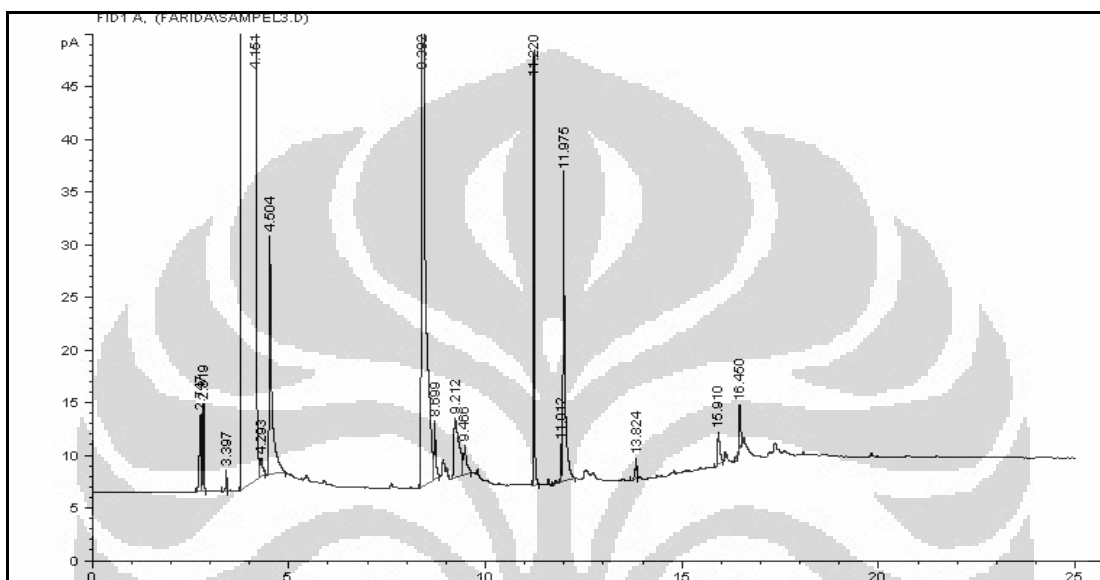


Peak	RetTime	Width [min]	Area[pA*s]	Area [%]	Name
1	2.740	0.0307	216.54773	0.28039	?
2	4.162	0.1601	7.36E+04	95.29503	pelarut DMSO
3	4.290	0.0547	12.80581	0.01658	?
4	4.538	0.0988	23.14011	0.02996	?
5	8.397	0.0338	3343.2905	4.32893	eugenol
6	8.700	0.0883	22.24298	0.0288	<i>cis</i> -isoeugenol
7	9.004	0.027	15.68618	0.02031	<i>trans</i> -isoeugenol
Totals	:		7.72E+04		

Lampiran 13

Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 150 °C

Menggunakan Pelarut DMSO

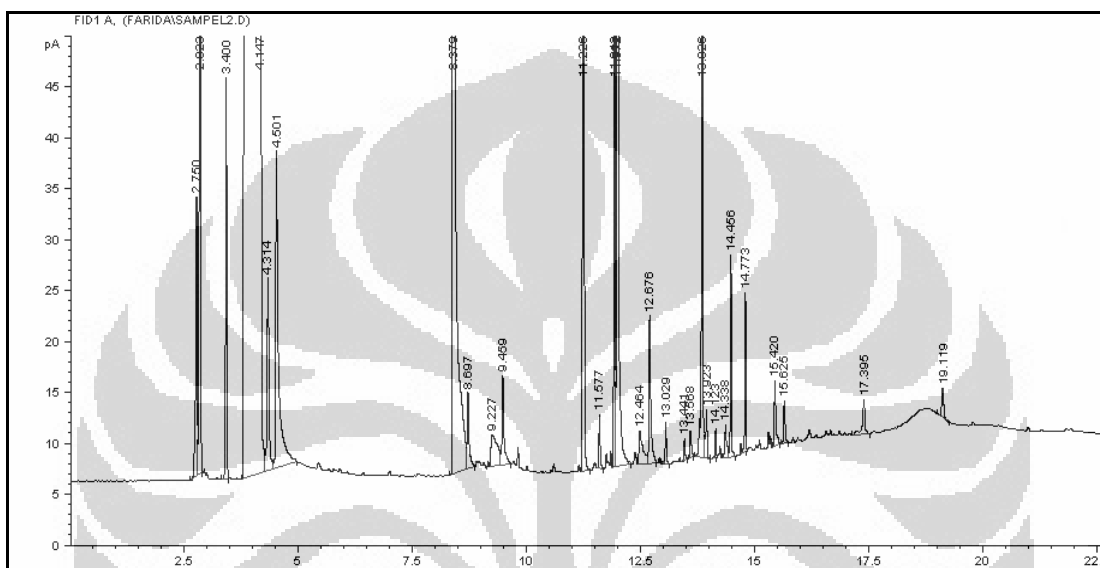


Peak	RetTime	Width [min]	Area[pA*s]	Area [%]	Name
1	2.65	0	0	0	?
2	2.747	0.0432	22.4709	0.03092	?
3	2.819	0.0297	15.76678	0.02169	?
4	3.397	0.0309	4.09916	0.00564	?
5	4.151	0.1589	6.98E+04	96.01197	pelarut DMSO
6	4.293	0.0527	7.00132	0.00963	?
7	4.504	0.0639	104.07002	0.14319	?
8	8.392	0.0316	2448.99927	3.36947	eugenol
9	8.699	0.0443	17.66905	0.02431	cis-isoegenol
10	9.212	0.1234	53.65651	0.07382	trans-isoegenol
11	9.466	0.0818	13.71021	0.01886	?
12	11.22	0.0289	75.89276	0.10442	?
13	11.912	0.0338	8.08772	0.01113	?
14	11.975	0.0477	98.22066	0.13514	?
15	13.824	0.0396	5.31965	0.00732	?
16	15.91	0.057	12.05709	0.01659	?
17	16.45	0.043	11.56081	0.01591	?
Totals	:		7.27E+04		

Lampiran 14

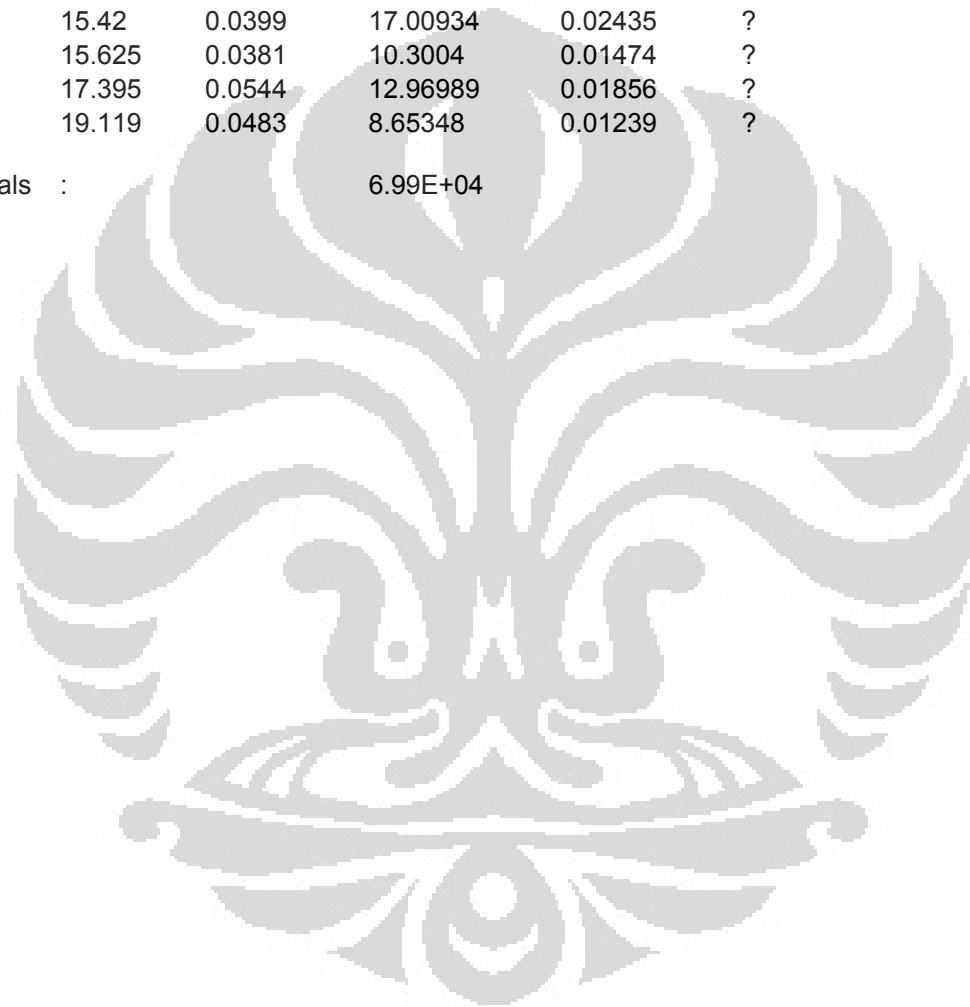
Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 180 °C

Menggunakan Pelarut DMSO



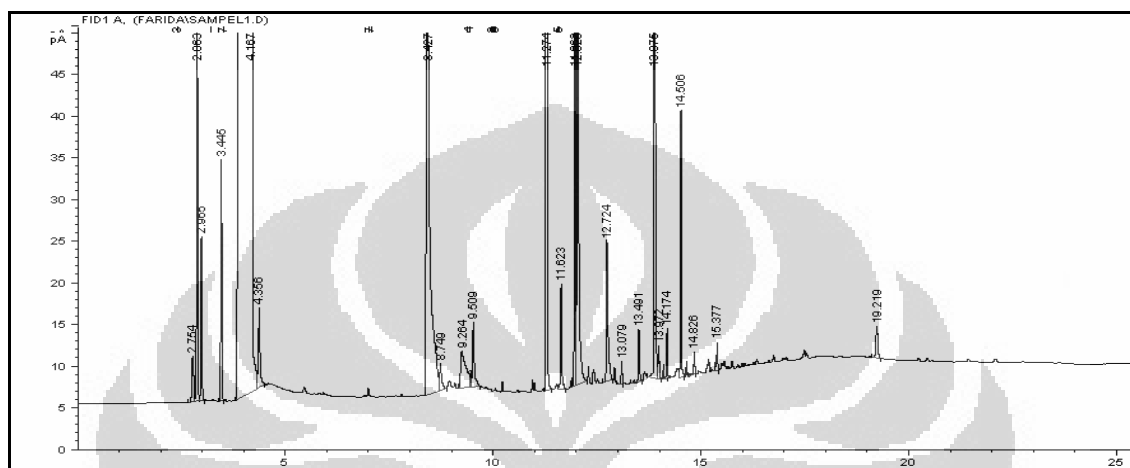
Peak	RetTime	Width [min]	Area[pA*s]	Area [%]	Name
1	2.75	0.0356	65.32525	0.0935	?
2	2.823	0.0287	174.1665	0.24928	?
3	3.4	0.0292	73.06989	0.10458	?
4	4.147	0.1521	6.66E+04	95.29298	pelarut DMSO
5	4.314	0.0482	58.73463	0.08407	?
6	4.501	0.0605	137.3151	0.19654	?
7	8.379	0.0315	1072.331	1.5348	eugenol
8	8.697	0.0415	21.74115	0.03112	<i>cis</i> -isoeugenol
9	9.227	0.1318	30.6049	0.0438	<i>trans</i> -isoeugenol
10	9.459	0.042	25.2156	0.03609	?
11	11.226	0.0261	572.7872	0.81982	?
12	11.577	0.03	9.97577	0.01428	?
13	11.913	0.0288	93.96552	0.13449	?
14	11.972	0.0282	527.8747	0.75553	?
15	12.464	0.088	19.20269	0.02748	?
16	12.676	0.0412	40.51279	0.05798	?
17	13.029	0.0275	6.82828	0.00977	?
18	13.441	0.0403	3.80945	0.00545	?

Peak	RetTime	Width [min]	Area[pA*s]	Area [%]	Name
19	13.568	0.0403	7.09507	0.01015	?
20	13.826	0.0263	217.608	0.31146	?
21	13.923	0.03	9.42765	0.01349	?
22	14.123	0.0271	4.89942	0.00701	?
23	14.338	0.0424	9.36204	0.0134	?
24	14.456	0.0264	32.77489	0.04691	?
25	14.773	0.026	25.12965	0.03597	?
26	15.42	0.0399	17.00934	0.02435	?
27	15.625	0.0381	10.3004	0.01474	?
28	17.395	0.0544	12.96989	0.01856	?
29	19.119	0.0483	8.65348	0.01239	?
Totals	:		6.99E+04		



Lampiran 15

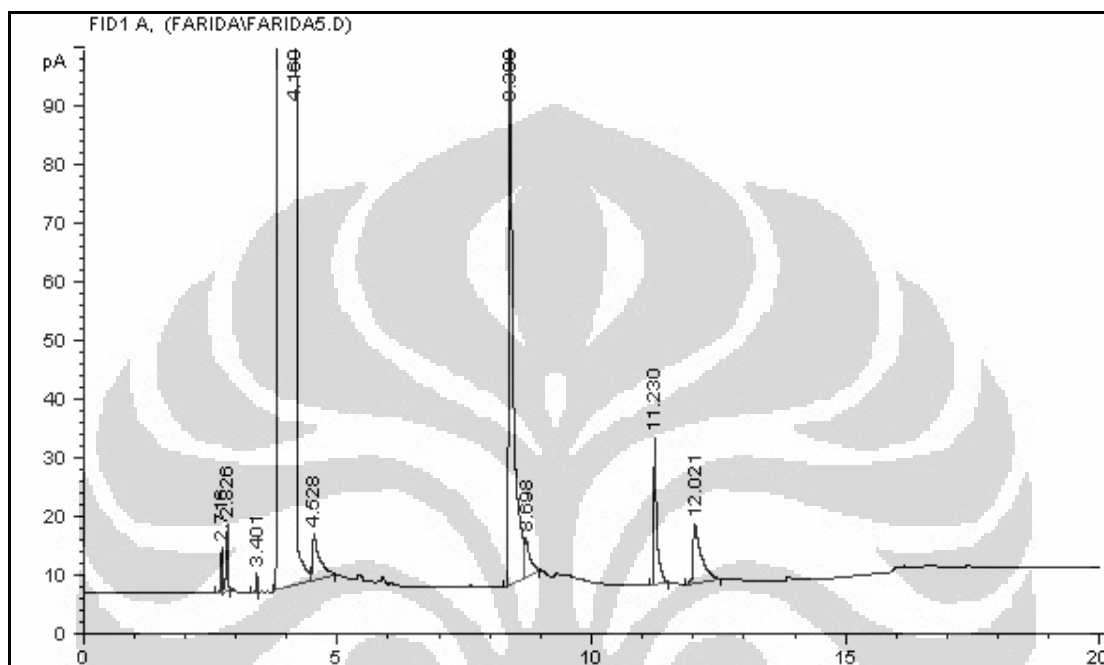
Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Pada Suhu 195 °C Menggunakan Pelarut DMSO



Peak	RetTime	Width [min]	Area[pA*s]	Area [%]	Name
1	2.754	0.0449	16.82269	0.02835	?
2	2.863	0.03	90.16486	0.15193	?
3	2.965	0.0279	35.28853	0.05946	?
4	3.445	0.03	55.09645	0.09284	?
5	4.167	0.1396	5.68E+04	95.66978	pelarut DMSO
6	4.356	0.0405	26.7468	0.04507	?
7	8.427	0.0333	804.44611	1.35554	eugenol
8	8.749	0.047	10.88437	0.01834	cis-isoegenol
9	9.264	0.1117	36.52182	0.06154	trans-isoegenol
10	9.509	0.0419	22.38016	0.03771	?
11	11.274	0.0265	527.36237	0.88864	?
12	11.623	0.0304	24.7434	0.04169	?
13	11.962	0.0273	129.90971	0.21891	?
14	12.02	0.0287	431.43338	0.72699	?
15	12.724	0.0418	47.65196	0.0803	?
16	13.079	0.0284	4.81259	0.00811	?
17	13.491	0.0352	13.37916	0.02254	?
18	13.875	0.0263	196.94617	0.33187	?
19	13.972	0.0301	7.57425	0.01276	?
20	14.174	0.0363	9.79094	0.0165	?
21	14.506	0.0264	52.75978	0.0889	?
22	14.826	0.0334	6.09436	0.01027	?
23	15.377	0.0316	6.99876	0.01179	?
24	19.219	0.0485	11.95691	0.02015	?
Totals	:		5.93E+04		

Lampiran 16

Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Menggunakan Katalis yang Dikalsinasi pada Suhu 200 °C

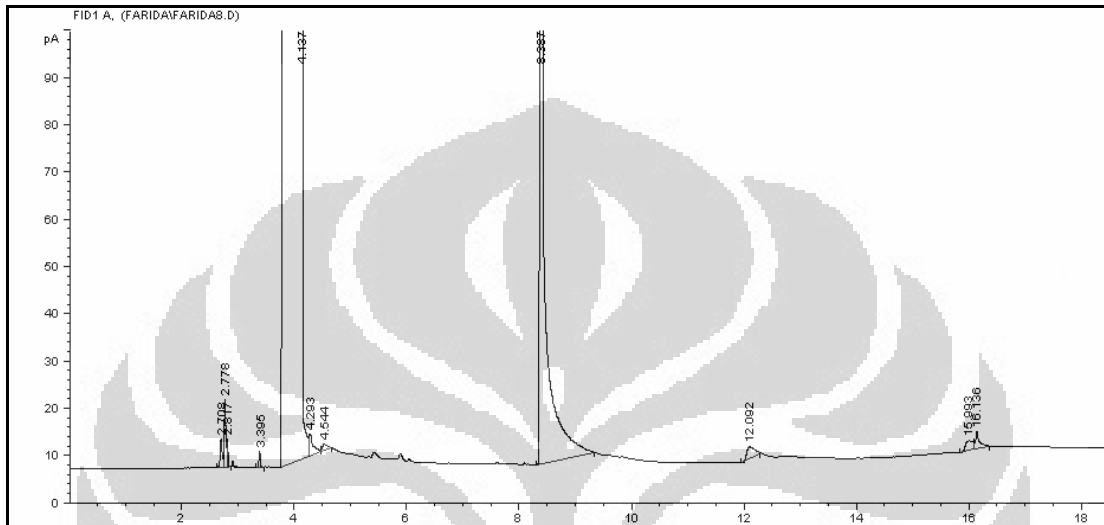


Peak	RetTime	Width [min]	Area [Pa*s]	Area [%]	Name
1	2.716	0.0348	17.33757	0.02425	?
2	2.826	0.0325	25.45332	0.0356	?
3	3.401	0.0305	6.22453	0.00871	?
4	4.16	0.1552	6.85E+04	95.86332	pelarut DMSO
5	4.528	0.1265	78.45114	0.10972	?
6	8.388	0.0335	2573.38184	3.59897	eugenol
7	8.698	0.0897	47.80393	0.06686	cis-isoegenol
8	11.23	0.0558	99.16029	0.13868	?
9	12.021	0.1508	110.05491	0.15392	?

Totals : 7.15E+04

Lampiran 17

Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol Tanpa Katalis

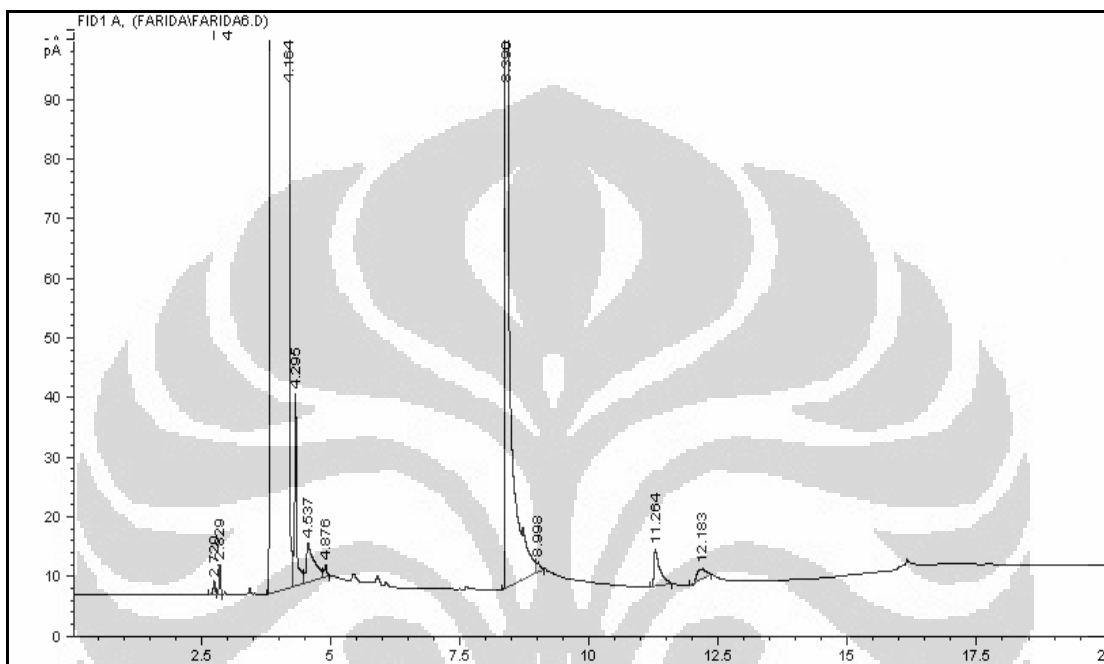


Peak	RetTime	Width [min]	Area [pA*s]	Area [%]	Name
1	2.708	0.0369	14.66839	0.02212	?
2	2.778	0.0282	26.35996	0.03976	?
3	2.817	0.0278	9.96825	0.01503	?
4	3.395	0.0287	6.11996	0.00923	?
5	4.137	0.1481	6.34E+04	95.65793	pelarut DMSO
6	4.293	0.0717	24.09638	0.03634	?
7	4.544	0.0867	6.60207	0.00996	?
8	8.387	0.0352	2732.165	4.1206	eugenol
9	12.092	0.1422	22.92945	0.03458	?
10	15.993	0.1407	17.61083	0.02656	?
11	16.136	0.0812	18.4923	0.02789	?

Totals : 6.63E+04

Lampiran 18

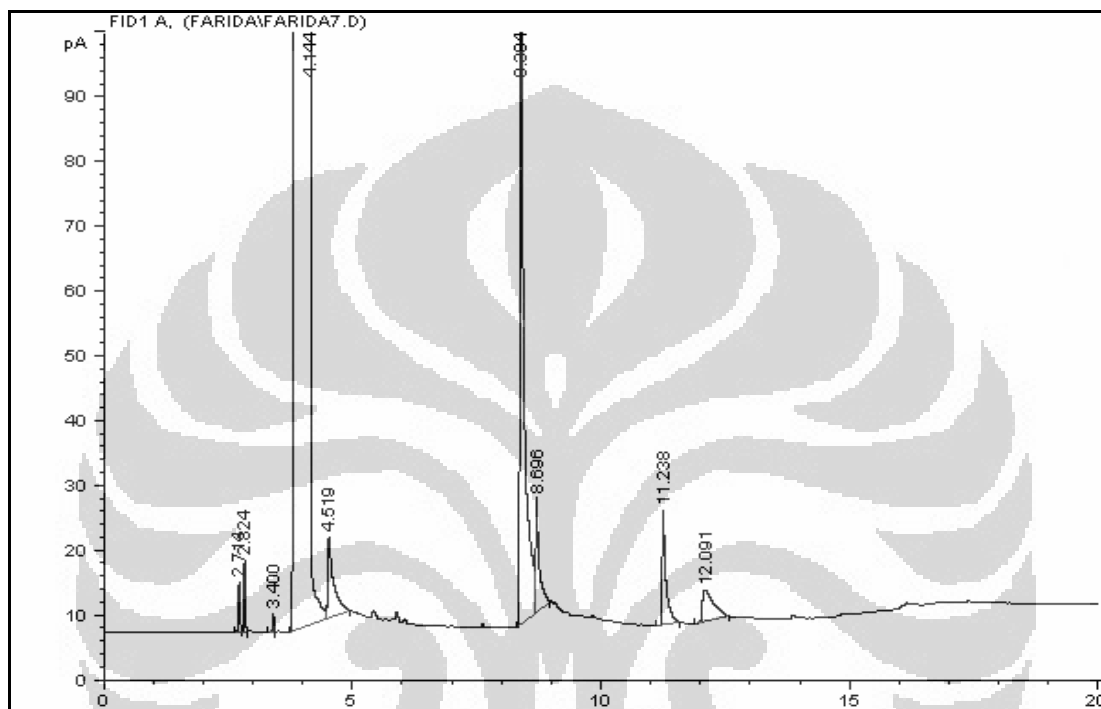
Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol dengan Berat Katalis 0,2 g



Peak	RetTime	Width [min]	Area [pA*s]	Area [%]	Name
1	2.72	0.042	6.09122	0.00815	?
2	2.829	0.0329	10.45375	0.01398	?
3	4.164	0.1586	7.16E+04	95.83768	pelarut DMSO
4	4.295	0.0421	94.55399	0.12648	?
5	4.537	0.1386	68.7515	0.09196	?
6	4.876	0.0463	6.36181	0.00851	?
7	8.39	0.0342	2768.088	3.70261	eugenol
8	8.998	0.0741	7.52697	0.01007	cis-isoeugenol
9	11.264	0.1035	47.15018	0.06307	?
10	12.183	0.1747	22.25953	0.02977	?
Totals	:		7.47E+04		

Lampiran 19

Kromatogram Gas Hasil Reaksi Isomerisasi Eugenol dengan Berat Katalis 0,6 g



Peak	RetTime	Width [min]	Area [pA*s]	Area [%]	Name
1	2.714	0.0368	18.22591	0.02709	?
2	2.824	0.0306	21.26129	0.0316	?
3	3.4	0.0312	5.46909	0.00813	?
4	4.144	0.1518	6.47632E+04	96.25798	pelarut DMSO
5	4.519	0.1104	105.94436	0.15747	?
6	8.384	0.0336	2104.89233	3.12851	eugenol
7	8.696	0.0687	90.72672	0.13485	<i>cis</i> -isoeugenol
8	11.237	0.0715	90.56666	0.13461	?
9	12.094	0.2229	80.58064	0.11977	?
Totals	:		2361.38822		

Lampiran 20

Perhitungan Persentase Selektivitas Isoeugenol

$$\% \text{Selektivitas } cis\text{-isoeugenol} = \frac{\text{Luas area produk } cis\text{-isoeugenol}}{\text{Luas area eugenol yang bereaksi}} \times 100\%$$

$$\% \text{Selektivitas } trans\text{-isoeugenol} = \frac{\text{Luas area produk } trans\text{-isoeugenol}}{\text{Luas area eugenol yang bereaksi}} \times 100\%$$

%Selektivitas *cis*-isoeugenol menyatakan banyaknya eugenol yang bereaksi menjadi *cis*-isoeugenol. Sedangkan %Selektivitas *trans*-isoeugenol menyatakan banyaknya eugenol yang bereaksi menjadi *trans*-isoeugenol.

Contoh perhitungan pada reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150 °C dengan menggunakan pelarut DMSO dengan bantuan katalis Mg-Al hidrotalsit:

$$\begin{aligned} \% \text{Selektivitas } cis\text{-isoeugenol} &= \frac{17,66905}{449,58264} \times 100\% \\ &= 3,93\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Selektivitas } trans\text{-isoeugenol} &= \frac{53,65651}{449,58264} \times 100\% \\ &= 11,93\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Selektivitas isoeugenol} &= 3,93\% + 11,93\% \\ &= 15,86\% \end{aligned}$$

Lampiran 21

Data Persentase Selektivitas Isoeugenol

Kromatografi Gas HP 5890-II

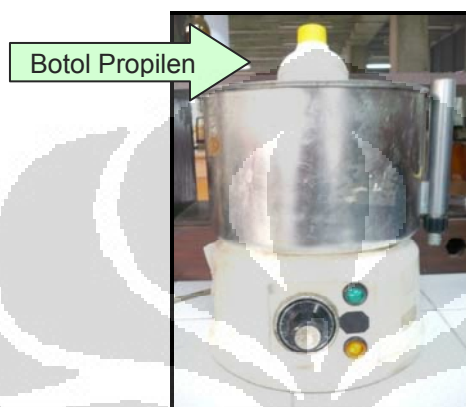
Standar	Zat	Waktu retensi (t_R)	Luas area	
	eugenol	10,986	1679977776	
	<i>cis</i> -isoeugenol	11,010	1623554	
	<i>trans</i> -isoeugenol	11,625	22472496	
Variasi suhu menggunakan pelarut toluena				
Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Zat	Waktu retensi (t_R)	Luas area	%Selektivitas
40	eugenol	10,630	39242176	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	-	-	0,00
	<i>trans</i> -isoeugenol	12,266	28981	0,07
60	eugenol	10,557	24559072	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	-	-	0,00
	<i>trans</i> -isoeugenol	12,401	76217	0,09
80	eugenol	10,601	32971584	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	-	-	0,00
	<i>trans</i> -isoeugenol	12,195	151056	0,59
100	eugenol	10,615	28764160	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	11,597	27362	0,17
	<i>trans</i> -isoeugenol	11,944	304389	1,85
Variasi suhu menggunakan pelarut DMSO dan bantuan Mg-Al dari $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sintesis				
120	eugenol	10,800	26340288	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	11,665	14635	0,71
	<i>trans</i> -isoeugenol	11,681	25464	1,21
150	eugenol	10,725	19740460	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	11,105	23837	0,71
	<i>trans</i> -isoeugenol	11,630	366271	10,93
180	eugenol	10,765	12616564	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	11,215	66530	0,63
	<i>trans</i> -isoeugenol	11,625	343116	3,27

Kromatografi Gas Agilent 6890N

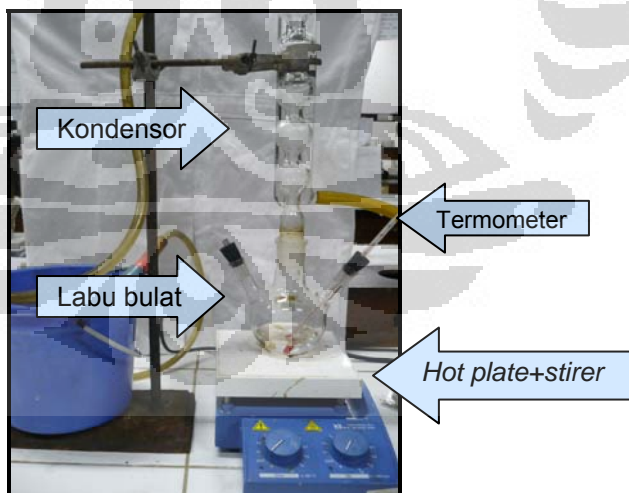
Standar	Zat	Waktu retensi (t_R)	Luas area	
	eugenol	8,637	142418	
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,823	5796,59082	
	<i>trans</i> -isoeugenol	9,438	138373	
Reaksi dengan menggunakan pelarut DMSO dan Mg-Al hidrotalsit dikalsinasi suhu 200°C				
Suhu (°C)	Zat	Waktu retensi (t_R)	Luas area	%Selektivitas
150	eugenol	8,388	2573,38184	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,698	47,80393	12,43
	<i>trans</i> -isoeugenol	-	-	0,00
Variasi suhu menggunakan pelarut DMSO dan Mg-Al hidrotalsit dari $Al(NO_3)_3$ merk				
120	eugenol	8,397	3343,29053	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,700	22,24298	7,66
	<i>trans</i> -isoeugenol	9,004	15,68618	5,40
150	eugenol	8,392	2448,99927	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,699	17,66905	3,93
	<i>trans</i> -isoeugenol	9,212	53,65651	11,93
180	eugenol	8,379	1072,33069	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,697	21,74115	0,98
	<i>trans</i> -isoeugenol	9,227	30,6049	1,38
195	eugenol	8,427	804,44611	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,749	10,88437	0,62
	<i>trans</i> -isoeugenol	9,264	36,52182	2,07
Variasi berat katalis				
Berat katalis (g)	Zat	Waktu retensi (t_R)	Luas area	%Selektivitas
0	eugenol	8,387	2732,16455	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	-	-	-
	<i>trans</i> -isoeugenol	-	-	-
0.2	eugenol	8,390	2768,08838	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,998	17,66905	2,19
	<i>trans</i> -isoeugenol	-	-	-
0.6	eugenol	8,384	2104,89233	-
	<i>cis</i> -isoeugenol	8,696	90,72672	21,98
	<i>trans</i> -isoeugenol	-	-	-

Lampiran 22

Gambar Alat Reaksi



Alat aging



Peralatan reaksi

Lampiran 23

Gambar Alat Analisis



Difraksi Sinar X



Kromatografi Gas HP 5890-II



Kromatografi Gas Agilent 6890N