

KONVERSI SITRAL DALAM MINYAK ATSIRI KEMANGI (*Ocimum citriodorum*) DENGAN METODE MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*)

Sutisna, Dwiwarso Rubiyanto, Allwar

Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang KM 14,5, 55584

ABSTRACT

A conversion of citral from Basil (*Ocimum Citriodium*) with heterogeneous base catalyst KF/Al_2O_3 has been studied using Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS). This method was an extension of previous methods which tend to be environmentally friendly. This research studied the effect of the ratio of alkaline catalyst KF/Al_2O_3 to base characteristic of the catalyst and its influence on product citral conversion of Basil. The results showed that the optimum ratio of KF/Al_2O_3 catalyst for solvent was 30 % for glycerol and 40 % for ethylene glycol. The result of IR showed by an absorbance of OH at 3450 cm^{-1} and stretching of K_3AlF_6 with the absorbance at 586 cm^{-1} . Product of citral conversion using glycerol solvent was 6-methyl-5-heptena-one, 1,4-hexadiena, 3,3,5-trimethyl and cis-verbenol. While the result of citral conversion using ethylene glycol solvent was feniculin/1-(3-methyl-2-butenoxy-4-(1-propenyl) benzene which same with the result of conversion of standard citral. The percentage of result using both solvent were; glycerol 6.87%, 1.80%, 2.22 % and ethylene glycol 6.65%.

Keywords: MAOS, KF/Al_2O_3 , Citral, glycerol, ethylene glycol.

ABSTRAK

Konversi sitral dari daun kemangi dengan katalis basa heterogen KF/Al_2O_3 menggunakan metode MAOS telah dilakukan. Metode ini merupakan metode pengembangan yang ramah lingkungan. Penelitian akan mempelajari pengaruh rasio KF/Al_2O_3 terhadap sifat basa katalis dan juga merupakan pengaruh perkembangan terhadap produk konversi sitral dari kemangi.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa rasio terbaik untuk katalis KF/Al_2O_3 yaitu 30% untuk pelarut Gliserol dan 40% Etilen glikol, ditunjukkan dengan adanya OH pada pita serapan 3450 cm^{-1} dan menunjukkan AlF_6^{3-} stretching dari K_3AlF_6 pada pita serapan 586 cm^{-1} yang tajam. Hasil produk konversi sitral kemangi dengan pelarut Gliserol menghasilkan 6-methyl-5-hepten-2-one, 1,4-hexadiena, 3,3,5-trimethyl dan cis-verbenol sedangkan penggunaan pelarut Etilen glikol menghasilkan feniculin/1-(3-methyl-2-butenoxy_4-(1-propenyl) benzene yang sama hasil konversi dengan sitral standar. Persentasi produk dengan pelarut Glisero 6.87%, 1.80% dan 2.22% dan pelarut Etilen glikol sebesar 6.65%.

Kata kunci: MAOS, KF/Al_2O_3 , Sitral, Gliserol, Etilen Glikol

PENDAHULUAN

Menurut Rubiyanto (2009), minyak kemangi dengan kandungan sitralnya, dapat secara langsung diaplikasikan sebagai bahan

penolak (*repellant*) serangga belalang pada tanaman tebu. Secara praktis, hidrolat minyak kemangi dapat dipakai sebagai bahan penggepel lantai untuk mengusir lalat rumah.

Selain itu, dapat pula dikonversi komponen utamanya menjadi bahan lain yang juga mempunyai aktivitas biologi tertentu (Elgendy dan Khayyat, 2008; saddiq and khayyat, 2010).

Bagian terpenting senyawa dalam minyak kemangi mempunyai kandungan gugus fungsi yang dapat digunakan sebagai bahan awal dari pembuatan bahan kimia yang lain. Dalam hal ini minyak kemangi mengandung gugus aldehid dan alkena serta gugus lainnya. Gugus fungsi aldehid dan alkena dapat dijumpai dalam kandungan senyawa utama minyak kemangi yaitu sitral atau 3,7-dimetil-2,6 oktadienal. Sitral berada dalam bentuk campuran isomer cis-sitral dan trans-sitral.

Metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) dikenal sebagai metode sintesis yang lebih efektif, efisien dan ramah lingkungan. Penelitian yang dilakukan Sahu *et al.*, (2009), Bajia *et al.*, (2007), dan Frank *et al.*, 2007, menunjukkan bahwa reaksi dengan metode MAOS memerlukan waktu reaksi dalam orde menit, kebutuhan pelarut kecil dan rendemen lebih tinggi dibanding reaksi yang sama dengan metode konvensional memerlukan waktu dalam orde jam dan pelarut berlebih.

Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS) yang merupakan teknologi radiasi gelombang yang sering digunakan sebagai sintesis reaksi organik, prinsip dasar kerjanya yaitu adanya suatu

metode pemberian energi tambahan untuk berlangsungnya suatu reaksi berupa energi radiasi gelombang mikro (Vaismaa, 2009).

Menurut Carey, (2000); Smith dan March (2001), Aldehid tunggal dapat menjadi reaksi kondensasi aldol dalam suasana basa. Sementara alkena pada reaksi yang dikatalis basa homogen maupun heterogen. Dapat mengalami isomerisasi sejauh posisinya dalam struktur memungkinkan dan tidak terdapat halangan sterik yang menghambat laju ke arah isomerisasi.

Namun demikian, pada kebanyakan reaksi yang menggunakan katalis dengan fasa yang sama dengan reaktan atau sering disebut katalis homogen, sering dijumpai beberapa hal yang tidak menguntungkan di antaranya adalah perolehan kembali katalis dan pemurnian produk yang sulit serta selektivitas yang rendah. Selektivitas menjadi alkena oksida (epoksida) dengan katalis homogen yang mengandung organo titanium dalam bentuk katalis heterogen (Brieva *et al.*, 2001).

Pada penelitian ini dilakukan konversi sitral yang terdapat dalam tanaman kemangi yang bertujuan menggunakan metode maos dengan bantuan katalis basa heterogen dan pelarut tertentu dapat menghasilkan produk isomerisasi sesuai dengan dasar yang ada.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kemangi dan standar sitral, KF, Al₂O₃, etilen glikol (Merck), gliserol (Merck), HCl 1 N, n-heksan, air de-ionisasi dan akuades.

Peralatan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah oven *microwave* merk SMO-20 WG, Spektrofotometer GC Hewlett Pacard 5890 Series II, GS-MS merk QP2010S SHIMADZU, FTIR merk NICOLET AVATAR, dan peralatan gelas lainnya.

Prosedur

Pada penelitian ini skematik proses reaksi senyawa dalam minyak atsiri kemangi merujuk pada skematik penelitian Luu, *et al.*, (2009) yang dimodifikasi. Gambaran proses reaksi secara sederhana yaitu 1) preparasi katalis basa KF/Al₂O₃; 2) optimasi kondisi reaksi terhadap senyawa standar sitral yang terdiri dari optimasi waktu reaksi dan optimasi prosentase katalis; 3) aplikasi reaksi optimum pada minyak kemangi. Kondisi optimasi reaksi dapat dilihat dalam Tabel 1:

Tabel 1. Kondisi Optimum Reaksi Secara Keseluruhan

Parameter	Nama Bahan	Jumlah
Rekatan	Sitral	2 mL
Katalis	KF/Al ₂ O ₃	3,9 gram
Pelarut	Etilen glikol dan gliserol	2,4 mL
Daya (Skala MW)		Low (126 watt)
Temperatur		60-65°C
Sampel	Minyak kemangi 1 minggu	2 mL

Preparasi KF/Al₂O₃

Sebanyak 20 gram KF yang telah dilarutkan dalam 150 mL air de-ionisasi hingga pH 6,5 dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi larutan Al₂O₃ (30 gram Al₂O₃ : 150 mL air de-ionisasi) disertai pengadukan menggunakan magnetik stirer selama 30-45 menit hingga pH = 11,5-11,7 dan keduanya bercampur sempurna. Kemudian campuran dikeringkan dengan oven pada temperatur 140-150°C selama 6 jam diperoleh KF/Al₂O₃ 40%. Pada penelitian ini dibuat variasi konsentrasi KF/Al₂O₃ yaitu 40%, 30%, 20% dan 10%, kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Aplikasi Metode MAOS pada Minyak Atsiri Kemangi dengan Katalis KF/Al₂O₃

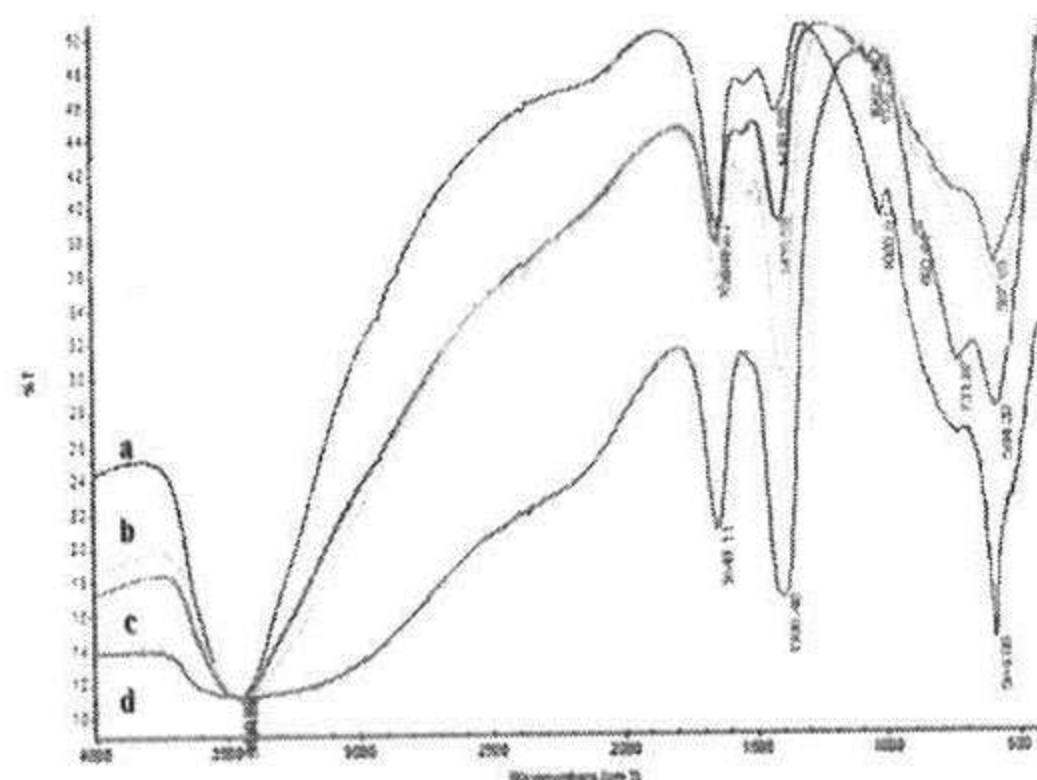
Sebanyak 3,9 gram KF/Al₂O₃ dengan konsentrasi 40% dilarutkan dalam 2,4 mL pelarut dimasukkan ke dalam tabung reaksi, kemudian direaksikan dengan 2 mL minyak

kemangi 1 minggu. Campuran dimasukan ke dalam *microwave oven* pada tingkat daya *low* (126 watt) dengan waktu 2, 3, 4, 5 dan 6 menit. Hasil reaksi didinginkan dengan menambahkan 25 mL aquades, kemudian diukur pH dan dinetralisasi dengan HCl 1N hingga pH 7. Campuran yang diperoleh dimasukan ke dalam corong pisah dan ditambahkan dengan n-heksan sebanyak 50 mL dan digojok beberapa kali sehingga diperoleh dua lapisan, kemudian dipisahkan. Pada lapisan n-heksan ditambahkan Na₂SO₄ anhidrat. Produk reaksi dianalisis dengan GC untuk memperoleh waktu optimum. Dengan langkah yang sama dilakukan penentuan konsentrasi optimum dari katalis KF/Al₂O₃ 10%, 20%, 30% dan 40%. Setelah diperoleh konsentrasi dan waktu yang optimum untuk melakukan reaksi, maka dilakukan analisis dalam sampel minyak atsiri kemangi 1 minggu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penggunaan katalis basa KF/Al₂O₃ sebelumnya harus dilakukan pengkarakterisasian dengan menggunakan instrumen FT-IR (*Fourier Transform-Infrared*) dengan melihat interaksi gugus fungsi yang ada sehingga kebiasaan yang diperoleh dapat diketahui berasarkan dari gugus fungsi yang terdapat pada KF/Al₂O₃. Dalam penelitian ini digunakan katalis KF/Al₂O₃ dengan konsentrasi bervariasi yaitu 10%, 20%, 30% dan 40%. Dari hasil

analisis FT-IR maka diperoleh spektrum seperti yang disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Spketrum FT-IR (a) 10%, (c) 20%, (b) 30% dan (d) 40%

Data hasil spektroskopi infra merah menunjukkan adanya situs aktif K₃AlF₆, KOH dan K₂CO₃ dari katalis KF/Al₂O₃ yang konsisten dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Qiu peng, *et al.*, (2010). Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1, pita pada daerah serapan ~586cm⁻¹ menunjukkan adanya AlF₆³⁻ *stretching* dan pita pada daerah ~1396,46 cm⁻¹; 1402,91 cm⁻¹; 1405,58 cm⁻¹; 1418,85 cm⁻¹ menunjukkan CO₃²⁻ *stretching* dari K₂CO₃. Karakteristik dari OH yang terdapat dalam KOH terletak pada pita daerah serapan 3456,06 cm⁻¹; 3456,90 cm⁻¹; 3449cm⁻¹; 3444,85 cm⁻¹. Penelitian ini juga konsisten terhadap penelitian yang telah dilakukan oleh Weinstock, *et al.*, (1986), yang memberikan reaksi sebagai berikut:



Pembentukan K_2CO_3 diduga berasal dari CO_2 atmosfer yang beraksi dengan KOH .



Berdasarkan penelitian lain yang telah dilakukan oleh Murugan *et al.*, (2010), yaitu terlihat pita serapan $\sim 3460\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan hidrogen dengan OH stretching, pada pita serapan $\sim 1643\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya fisisorpsi air. Pita serapan pada $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ disebabkan karena adanya ion CO_3^{2-} yang berikatan lemah dengan kation K^+ yang terdapat pada permukaan katalis.

Optimasi Waktu dan Konsentrasi

Hasil optimasi waktu dan konsentrasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Optimasi Waktu dan Konsentrasi

Pelarut	Waktu	Konsentrasi KF/Al_2O_3
Gliserol	6	30%
Etilen glikol	5	40%

Data ini untuk selanjutnya digunakan dalam reaksi terhadap senyawa yang terkandung dalam minyak kemangi (*ocimum citriodorum*).

Aplikasi Metode MAOS pada Minyak Atsiri Kemangi dengan Katalis KF/Al_2O_3

Tujuan utama penggunaan energi *microwave* adalah supaya dapat tercapai pemanasan yang merata, mempersingkat waktu reaksi dan penggunaan pelarut hanya terbatas sebagai medium yang jumlahnya sangat sedikit dalam reaksi.

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah KF/Al_2O_3 , pemilihan katalis basa padat KF/Al_2O_3 , dikarenakan katalis ini telah banyak digunakan dalam penelitian terdahulu dalam bidang sintesis organik, sebagai katalis basa yang dapat didaur ulang dan efisien. Katalis ini memiliki aktivitas yang tinggi untuk mengkonversi reaktan, selektivitas terhadap produk yang diinginkan tinggi, *lifetime* yang panjang dalam arti dapat digunakan berulang kali sehingga mengurangi masalah limbah, dan memiliki stabilitas termal sehingga cocok digunakan dalam penelitian ini menggunakan teknologi MAOS yang menerapkan beberapa asas *green chemistry*.

Tabel 3. Komponen Minyak Atsiri Kemangi 1 Minggu

Kemangi 1 minggu	Sesudah konversi		Senyawa
	gliserol	Etilenglikol	
Area	Area	Area	
5633790			linalol
45807154	34934064		Z-sitral/3,7- dimetil-2,6-oktadienal
62496430	54637309		E-sitral/3,7-dimetil-2,6- ktadienal
10139629			Cis-alfa-bisabolena
	14501281		6-methyl-5-hepten-2-one
	3800897		3,3,5-trimetil-1,4-hexadiena
	4690834		4,6,6-trimetil-3.1.1-hept-3- en-2-ol
	13977684		Phellandral
	10607049	42453601	Trans- caryopilen
	11049170	37069003	7,11-dimethyl-3-metilena-1,6,10- dodecatriene
	20076378	77977265	Alfa- humulena
	13569028	12569347	Longifolenbromid
		45326720	1-(3-metil-2- butenoxy-4-(1-propenil) benzena

Dari tabel 3, dapat dilihat bahwa senyawa sitral pada kemangi 1 minggu yang merupakan senyawa dominan, setelah direaksikan dengan katalis basa padat $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ menggunakan iradiasi *microwave* (MAOS) pada masing-masing pelarut memiliki produk yang berbeda.

Pelarut gliserol terdapat produk hasil konversi yaitu 6-methyl-5-hepten-2-one, 3,3,5-trimetil-1,4-hexadiena dan cis-verbenol. Senyawa tersebut dibandingkan dengan standar yang telah dibuat sebelumnya senyawa sitral setelah dikonversi mengalami penurunan dari luas area.

Pelarut etilen glikol terdapat produk feniculin/1-(3-metil-2-butenoxy-4-(1-propenil) benzene senyawa sitral.

KESIMPULAN

Hasil dari reaksi dengan metode MAOS menggunakan katalis $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, pada minyak atsiri kemangi pelayuan 1 bulan menunjukkan bahwa terjadi perubahan pada komponen utamanya yaitu sitral menjadi turunannya 6-methyl-5- hepten-2-one, 3,3,5-trimetil-1,4-hexadiena, cis-verbenol dan feniculin.

DAFTAR PUSTAKA

- Brieva, G.B., Martin, J. M. C, de Frutos, M.P. dan Fierro, J. L. G., 2001, Highly effective epoxidation of alkenes with Ti-containing soluble polymer, *Chem. Commun.*, 2001, 228-2229, *Royal Society of Chemistry Publisher*.
- Carey, F.F., 2000, *Organic Chemistry, Fourth edition*, Mc Graw-Hill Companeis, Boston, USA.

Luu, T.X.T., Lam, T.T., Le, T.N and Duus, F., 2009, Fast and Green Microwave-Assisted Conversion of Essential Oil Allylbenzenes Into the Corresponding Aldehydes via Alkene Isomerization and Subsequent Potassium Permanganate Promoted Oxidative Alkene Group Cleavage, *Molecules*, ISSN 1420-3049, Vol. 14, pp. 3411-3424,

Qiu Peng, Yang Bolun, Yi Chunhai. 2010, Characterization of KF/Al₂O₃ Catalyst for Synthesis of Diethyl Carbonate by Trasesterification of Ethylene Carbonate, *Catal Lett* (2010) 137:232-238.

Rubiyanto, D., 2009, Isolasi dan Analisis Komponen Utama Minyak Atsiri Daun Kemangi (*Ocimum Citriodorum*) serta Pengujian Bioaktivitasnya terhadap Belalang, *Jurnal LOGIKA*, ISSN 1410-2315, Vol. 6, No. 2, Yogyakarta.

Vaismaa, M., (2009). *Development of Benign synthesis of Some Terminal α -Hydroxy Ketones and Aldehydes*, Disertasi : Faculty of Science University of Oulu.