

PERANAN KATALIS $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -MONTMORILLONIT PADA REAKSI KONVERSI SITRONELAL MENJADI ISOPULEGOL

Is Fatimah^{1*)}, Dwiarsa Rubiyanto¹⁾, dan Torikul Huda²⁾

¹⁾Program Studi Ilmu Kimia FMIPA, Universitas Islam Indonesia, Kampus Terpadu UII
Jl. Kaliurang Km 14, Besi Yogyakarta

^{*)}Penulis korespondensi : isfatimah@fmipa.uui.ac.id

²⁾Program D3 Kimia Analis, Universitas Islam Indonesia, Kampus Terpadu UII
Jl. Kaliurang Km 14, Besi Yogyakarta

Abstract

Catalytic conversion of citronellal to isopulegol over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonite catalyst was studied for citronellal isolated from Cymbopogon leaf oil. The role of physico-chemical characteristics of montmorillonite and SiO_2 -montmorillonite catalyst on total conversion, activity and selectivity to produce isopulegol was studied. Activity test was conducted for citronellal cyclization for 4 hour. The total conversion, catalyst activity and catalyst selectivity to produce isopulegol were evaluated based on product composition obtained by GC-MS analysis. The experimental result showed that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonite plays role in the increase of total conversion significantly from 87.80% over SiO_2 -montmorillonite and 85.38% over natural montmorillonite become 95.53%. Total conversion and selectivity of the catalyst to produce isopulegol increase could be related to Lewis acidity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonite, and also specific surface area enhancement. However, in the range of 1:1.25 to 1:5.0 catalyst to citronellal mass ratio, there was no influence on total conversion and selectivity to produce isopulegol. This may be caused by dominant influence of Lewis acidity compared to other physico-chemical characteristic of material. Kinetics study of the reaction showed that TiO_2 dispersion on SiO_2 -montmorillonite almost doubles the reaction rate constant with the factor of 1.955.

Key Words: citronellal, isopulegol, pillared montmorillonite

Abstrak

Konversi katalitik sitronelal menjadi isopulegol menggunakan katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit dipelajari terhadap sitronelal hasil isolasi minyak daun sereh. Peranan karakter fisikokimiawi material katalis montmorillonit alam dan SiO_2 -montmorillonit terhadap konversi total, aktivitas dan selektivitas dalam pembentukan isopulegol dipelajari. Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi siklisasi sitronelal selama 4 jam. Konversi total, aktivitas katalis dan selektivitas terhadap isopulegol dihitung berdasar perubahan komposisi hasil reaksi yang ditentukan menggunakan GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit berperan meningkatkan konversi total reaksi secara signifikan dari sebesar 87,80% pada penggunaan SiO_2 -montmorillonit dan 85,38% dengan menggunakan montmorillonit alam menjadi sebesar 95,53%. Peningkatan konversi total dan selektivitas terhadap isopulegol berkaitan dengan keasaman Lewis yang dimiliki oleh $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit serta peningkatan luas permukaan spesifik material. Namun pada rentang perbandingan massa katalis terhadap sitronelal 1:1,25 hingga 1:5,0 tidak berpengaruh signifikan terhadap konversi total dan selektivitas produk isopulegol. Hal ini mungkin disebabkan peranan keasaman Lewis lebih dominan terhadap sifat-sifat fisikokimiawi material katalis. Studi kinetika reaksi menunjukkan bahwa dispersi TiO_2 pada SiO_2 -montmorillonit meningkatkan konstanta laju reaksi dengan faktor sebesar 1,955.

Kata kunci: sitronelal, isopulegol, montmorillonit terpillar

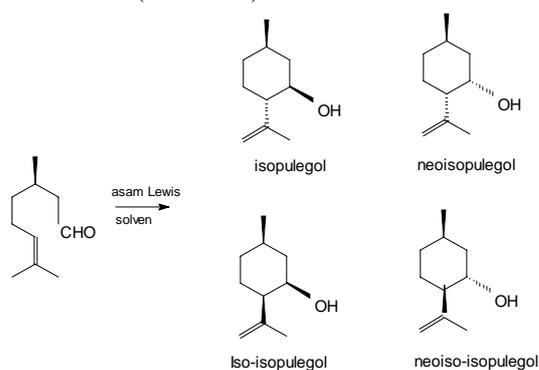
PENDAHULUAN

Citronella oil adalah minyak atsiri dengan nilai ekonomis yang tinggi dan penting dalam dunia industri. Sumber utama minyak tersebut adalah minyak

sereh. Hingga tahun 2005, Indonesia merupakan negara penyuplai hampir 40% dari kebutuhan *citronella oil* untuk kepentingan beberapa industri (Anonim, 2009). Komponen utamanya yang terdiri

dari sitronelal, sitronelol dan geraniol adalah senyawa kimia yang memiliki nilai ekonomis yang besar untuk kepentingan bahan baku industri fragrance dan industri farmasi. Namun demikian industri minyak sereh di Indonesia masih berkembang pada kawasan industri hilir karena fokus pengembangannya masih terbatas pada produksi minyak sereh belum terolah yang merupakan bahan baku (*raw material*) pada produksi selanjutnya sebagai produk ekspor. Pengubahan komponen utama minyak sereh dalam hal ini kandungan sitronelal yang mencapai 80% menjadi bahan setengah jadi atau bahan jadi akan meningkatkan nilai ekonomis minyak sereh tersebut, antara lain melalui konversi sitronelal menjadi isopulegol. Isopulegol adalah produk *intermediate* yang mahal karena banyak digunakan dunia *green medicine* serta menjadi senyawa *intermediate* untuk produksi menthol yang digunakan secara luas dalam industri farmasi, industri sabun dan pasta gigi.

Mekanisme dasar dari konversi sitronelal menjadi isopulegol adalah sebagaimana diuraikan pada reaksi berikut (Gambar 1)



Gambar 1. Reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol (Yongzong *et al*, 2005)

Secara teoritik sebagaimana ditampilkan oleh reaksi pada Gambar 1, proses konversi sitronelal menjadi isopulegol berlangsung dalam suasana asam. Peranan asam dalam mekanisme reaksi adalah sebagai katalisator dan peranan tersebut dapat berupa katalis homogen maupun heterogen. Kesulitan yang dihadapi dunia industri kecil-menengah di Indonesia adalah proses konversi katalitik yang harus dilalui untuk menghasilkan produk *intermediate* isopulegol, sementara di dunia industri konversi katalitik melibatkan katalis homogen banyak dipilih. Selain suplai bahan kimia yang relatif sulit dan tergantung pada impor, katalis homogen tidak dapat dipakai berulang dan tidak ramah lingkungan. Untuk mengatasi permasalahan ini, penggunaan katalis heterogen menjadi alternatif dimana katalis heterogen spesifik dilaporkan banyak memberikan keuntungan terutama kepraktisan pemisahan produk dan katalis dapat digunakan berulang kali karena mudah diregenerasi sehingga lebih ramah lingkungan. Katalis padat berbasis mineral silika-alumina seperti zeolit dan lempung banyak dilaporkan berpotensi sebagai katalis heterogen untuk reaksi ini (Fuentes *et al*, 1998).

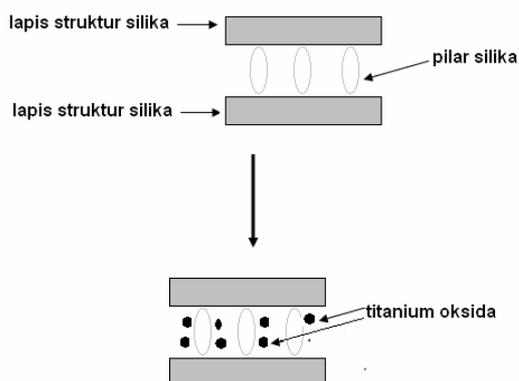
Karakteristik stabilitas dan keasaman permukaan material merupakan hal penting dalam mekanisme reaksi. Untuk peningkatan aktivitas dan selektivitas dalam reaksi, modifikasi material oleh logam atau oksida logam sangat dimungkinkan. Hal ini mendorong pengembangan katalis heterogen guna mendukung pengembangan industri konversi citronella oil di Indonesia yakni upaya sintesis dan pengujian katalis heterogen bersumber pada potensi lokal. Salah satu yang menjadi kajian menarik dalam hal ini adalah penggunaan mineral alam montmorillonit atau yang lebih dikenal dengan nama dagang bentonit yang dimodifikasi dengan katalis oksida logam spesifik untuk reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol.

Katalis oksida logam Ti dan Zr adalah katalis yang eksklusif pada reaksi tersebut berdasar keasaman, kestabilan serta aktivitas dan selektivitas yang tinggi. Laju reaksi dan spesifisitas produk dapat ditingkatkan melalui pengembanan pada padatan pendukung (*solid support*) (Yadav and Nair, 1998; Guidotti *et al*, 2000). Penelitian terdahulu telah melaporkan evaluasi penggunaan katalis montmorillonit dan ZrO₂ teremban pada montmorillonit dengan cara pilarisasi. Peningkatan aktivitas katalitik terjadi pada pengembanan ZrO₂. Meskipun aktivitas katalitik tidak dipengaruhi oleh jalur sintesis montmorillonit terpillar oksida ZrO₂, namun selektivitas reaksi dalam memproduksi isopulegol ditentukan oleh karakter fisikokimiawi katalis yang dibentuk selama mekanisme sintesis. Evaluasi aktivitas katalis TiO₂ teremban pada montmorillonit belum pernah dilaporkan, namun sintesis TiO₂ teremban melalui teknik pilarisasi sendiri dalam banyak literatur menjumpai kendala berkaitan dengan stabilitas ionik Ti⁴⁺ pada pH yang sangat rendah sehingga justru dapat menyebabkan kerusakan struktur montmorillonit (Yuan *et al*, 2006).

Upaya untuk tetap dapat memanfaatkan sifat aktivitas TiO₂ dan montmorillonit adalah pengembanan TiO₂ ke dalam montmorillonit teremban oksida lain yang relatif lebih stabil, misalnya silika (SiO₂). Sifat fisik SiO₂-montmorillonit memungkinkannya untuk dijadikan sebagai pengembanan berdasar sifat stabilitas termal, kapasitas pertukaran kation dan luas permukaan spesifiknya yang tinggi (Fatimah, 2008). Representasi skematik pengembanan TiO₂ ke dalam SiO₂-montmorillonit diilustrasikan melalui Gambar 2.

Evaluasi aktivitas katalis TiO₂/SiO₂-montmorillonit dalam reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol adalah fokus dalam penelitian ini. Studi awal melibatkan perbandingan produk reaksi terkatalisis TiO₂/SiO₂-montmorillonit terhadap produk terkatalisis pengembannya (SiO₂-montmorillonit) serta produk reaksi tanpa katalis. Selanjutnya peranan katalis TiO₂/SiO₂-montmorillonit dipelajari dengan analisis pengaruh jumlah katalis dalam reaksi terhadap aktivitas,

selektivitas serta konversi total reaksi. Parameter-parameter uji aktivitas meliputi aktivitas katalis, selektivitas terhadap isopulegol dan konversi total menjadi acuan keberhasilan reaksi. Dalam hal ini, aktivitas katalis didefinisikan sebagai banyaknya citronelal yang terkonversi menjadi produk relatif terhadap citronelal yang bereaksi, selektivitas sebagai prosentase isopulegol yang terbentuk relatif terhadap produk konversi serta konversi total sebagai prosentase citronelal yang terlibat dalam reaksi relatif terhadap jumlah mula-mula.



Gambar 2. Representasi struktur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit (Kloprogge *et al*, 1999)

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan utama dalam penelitian ini adalah montmorillonit alam berukuran 200 mesh diperoleh dari PT. Tunas Inti Makmur Semarang dan *citronela oil*/minyak daun sereh diperoleh dari BRATACO Chemica, Yogyakarta. Bahan-bahan kimia berkualitas *pro analyst* diperoleh dari E.Merck meliputi : titanium isopropoksida (TTIP), tetra etil orto silikat (TEOS) dan NaOH serta piridin. Bahan lainnya antara lain Deionized water (PAU Universitas Gadjah Mada) dan gas N_2 disuplai oleh SAMATOR.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat distilasi fraksionasi, reaktor kalsinasi dan seperangkat alat refluks. Instrumentasi untuk analisis terdiri dari *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GCMS) dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) Nicolet Avatar 20 series.

Jalannya Penelitian

Sintesis katalis

Prosedur sintesis montmorillonit terpillar silika (SiO_2 -montmorillonit) mengacu pada metode yang dilaporkan pada penelitian sebelumnya (Fatimah, 2008). Kondisi spesifik sintesis yang dipilih dalam penelitian ini adalah perbandingan Si terhadap massa lempung sebesar 10 mmol/gram dengan luas permukaan spesifik sebesar $168,98 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kapasitas tukar kation sebesar 43,5 meq/100 g. Pengembunan TiO_2 ke dalam SiO_2 -montmorillonite dilakukan dengan metode impregnasi pada konsentrasi Ti sebesar 0,8%.

Prekursor titanium berupa larutan TTIP dalam isopropanol diteteskan perlahan ke dalam suspensi SiO_2 -montmorillonite dalam pelarut isopropanol:air dilanjutkan dengan pengadukan dan pengeringan. Sampel padatan kering selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 3 jam. Material yang diperoleh inilah yang disebut sebagai $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonite. Karakterisasi keasaman padatan katalis dianalisis menggunakan metode serapan piridin. Sejumlah katalis serbuk (200 mesh) dikeringkan dalam oven selama 3 jam pada temperatur 105°C kemudian dimasukkan dalam desikator dan divakumkan. Selanjutnya uap piridin dialirkan selama 24 dalam desikator dengan tujuan adsorpsi oleh sampel katalis. Setelah terjadi adsorpsi piridin, desikator kembali divakumkan selama 4 jam untuk tujuan menghilangkan uap piridin yang tidak teradsorpsi. Sampel katalis yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan FTIR.

Sebelum uji aktivitas dilakukan, dilakukan isolasi citronelal dari minyak daun sereh dengan cara distilasi pengurangan tekanan. Fraksi yang diambil adalah fraksi dengan titik didih kurang dari 30°C pada tekanan 30 mmHg berwarna jernih. Uji aktivitas katalis dilakukan menggunakan sistem refluks. Katalis dengan ukuran 200 mesh dicampur dengan citronelal dalam labu leher tiga untuk selanjutnya direaksikan dengan cara refluks pada tekanan ruang disertai pengadukan selama 5 jam. Peranan massa katalis terhadap kinetika reaksi dipelajari dengan melakukan variasi perbandingan massa katalis terhadap massa citronelal sebesar 1:2,5, 1:5, dan 1:10. Produk reaksi disaring dengan kertas saring Whatman 41 untuk selanjutnya cairan dianalisis kandungannya menggunakan GCMS. Aktivitas katalis, konversi total reaksi dan selektivitas terhadap isopulegol ditentukan berdasar persamaan berikut:

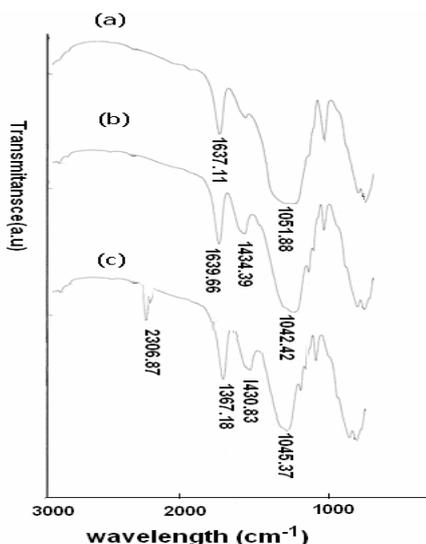
$$\text{aktivitas} = \left[\frac{\text{Luas puncak hasil}}{\text{Luas puncak reaktan} + \text{Luas puncak hasil}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Konversi total} = \left[\frac{\text{Luas puncak citronelal mula - mula} - \text{Luas puncak citronelal sisa}}{\text{Luas puncak citronelal mula - mula}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Selektivitas terhadap isopulegol} = \left[\frac{\text{Luas puncak isopulegol}}{\text{Luas hasil reaksi}} \right] \times 100\% \quad (3)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

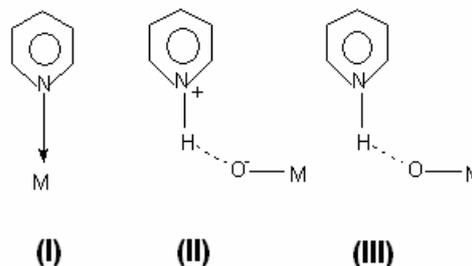
Berdasar persamaan reaksi pada Gambar 1 tersebut dapat disimpulkan bahwa peranan keasaman padatan katalis heterogen dibutuhkan menentukan laju konversi. Keasaman Lewis dan Bronsted berperan menentukan aktivitas dan selektivitas dalam mekanisme reaksi. Untuk itu, karakterisasi katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Montmorillonit dalam penelitian ini mengungkapkan sifat keasaman. Karakter keasaman permukaan dipelajari dengan metode serapan piridin dilanjutkan dengan FTIR. Spektrum sampel katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Montmorillonit dibandingkan dengan SiO_2 -Montmorillonit dan montmorillonit alam yang diperoleh disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum (a) montmorillonit alam (b) SiO₂-montmorillonit dan (c) TiO₂/ SiO₂-montmorillonit setelah penyerapan piridin.

Spesies-spesies piridin yang terbentuk melalui interaksi dengan katalis disajikan pada Gambar 4. Spesies A (Lpy) terbentuk dari ikatan koordinasi piridin melalui pasangan elektron bebas atom nitrogen dengan pusat situs asam Lewis pada padatan, misalnya dari Al atau Ti permukaan. Spesies II (Bpy) adalah ion piridinium yang terbentuk dari adanya transfer H⁺ dari keasaman Brønsted-OH²⁺ pada struktur lempung dengan piridin. Species III (Hpy) terbentuk dari ikatan hidrogen antara atom N dengan gugus -OH dari mineral lempung. Vibrasi yang menunjukkan adanya gugus piridin muncul pada daerah 1400–1700 cm⁻¹. Pita serapan pada daerah 1640 cm⁻¹ berkaitan dengan

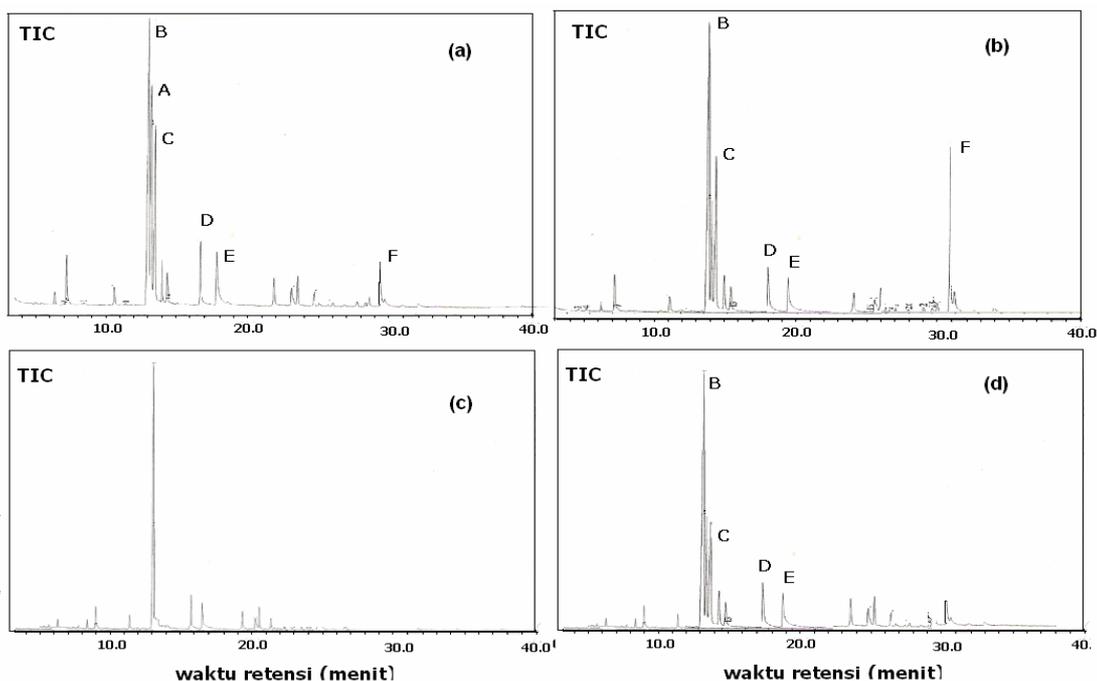
situs asam Bpy dan pada sekitar 1450–1455 cm⁻¹ karakteristik untuk situs Lpy (Tyagi *et al*, 2006).



Gambar 4. Spesies piridin pada permukaan padatan

Spektrum TiO₂/SiO₂-montmorillonit memperlihatkan serapan relatif lebih pada sekitar 1430,83 cm⁻¹ relatif terhadap serapan dari montmorillonit alam dan SiO₂-montmorillonit yang masing-masing muncul pada 1435,07 cm⁻¹ dan 1434,39 cm⁻¹. Pergeseran spektrum tersebut ke arah bilangan gelombang lebih kecil diperkirakan berkaitan dengan ikatan piridin dengan situs Lewis dari adanya dispersi TiO₂ di dalam padatan. Hal ini diperkuat dengan munculnya serapan lemah pada sekitar 2306,87 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya vibrasi Ti-O-Ti dari TiO₂.

Adanya efek pengembunan TiO₂ ke dalam SiO₂-montmorillonit terhadap aktivitas konversi sitronelal diperlihatkan dari analisis GCMS terhadap hasil konversi sitronelal pada kondisi perbandingan massa sitronelal: katalis = 5:1, temperatur refluks dan waktu reaksi 3 jam. Kromatogram disajikan pada Gambar 5.



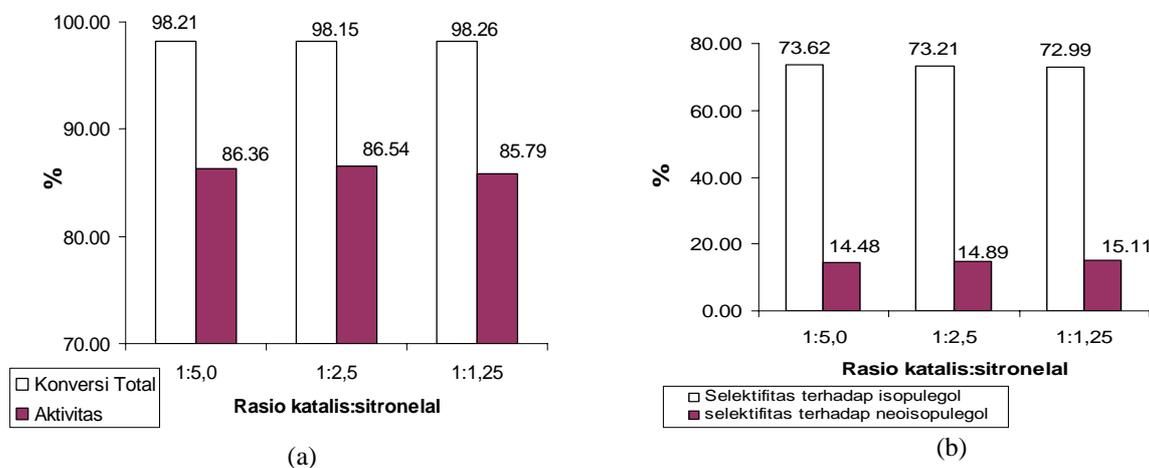
Gambar 5 Kromatogram (a) hasil reaksi menggunakan katalis SiO₂-montmorillonit (b) hasil reaksi menggunakan TiO₂/SiO₂-montmorillonit (c) reaktan sitronelal (d) hasil reaksi menggunakan montmorillonit alam

Puncak kromatogram yang menunjukkan adanya sitronelal diperlihatkan pada hasil analisis produk reaksi menggunakan katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit (b) SiO_2 -montmorillonit (a) dan penggunaan montmorillonit alam (d) yakni pada waktu retensi 13,192 menit bersesuaian dengan puncak sitronelal (A) pada citronella oil (c). Keberadaan sitronelal pada produk reaksi memberikan interpretasi bahwa dalam kurun waktu 3 jam reaksi masih menyisakan sitronelal (A) sebagai reaktan. Produk konversi berupa isopulegol diperlihatkan pada waktu retensi 13,033 menit dan 13,367 menit, masing-masing adalah berkaitan dengan isomer isopulegol (B) dan neoisopulegol (C) yang terbentuk dari mekanisme reaksi. Hasil reaksi menggunakan katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit dan SiO_2 -montmorillonit menunjukkan ketiga produk tersebut, sementara pada penggunaan montmorillonit alam hanya produk isopulegol yang terbentuk pada prosentase yang relatif jauh lebih kecil dibandingkan kedua produk lainnya. Berdasar prosentase puncak-puncak tersebut besarnya konversi total reaksi, aktivitas dan selektivitas produk dalam memproduksi isopulegol dapat ditentukan, data disajikan pada Tabel 1.

Penggunaan katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit berperan meningkatkan konversi total reaksi secara signifikan dari sebesar 87,80% pada penggunaan SiO_2 -montmorillonit dan 85,38% dengan menggunakan montmorillonit alam menjadi sebesar 95,53%. Peranan sifat fisikokimiawi material katalis yang mendukung

mekanisme katalisis heterogen seperti luas permukaan spesifik ditunjukkan dengan konversi total dan aktivitas katalitik yang lebih besar pada penggunaan SiO_2 -montmorillonit dibandingkan dengan penggunaan montmorillonit alam. Selain pengaruhnya terhadap konversi total, peningkatan karakter fisikokimiawi dalam peningkatan aktivitas diperlihatkan dengan kenaikan selektivitas hasil terhadap pembentukan isopulegol. Hal ini terlihat signifikan pada perbandingan data penggunaan montmorillonit alam dan SiO_2 -montmorillonit. Meskipun konversi total meningkat, aktivitas katalitik menggunakan SiO_2 -montmorillonit justru lebih rendah dibandingkan dengan penggunaan montmorillonit alam. Hal ini berarti meskipun sitronelal tersisa dalam reaksi relatif kecil, namun produk reaksi tidak banyak terbentuk. Namun demikian, dilihat dari nilai selektivitas terhadap pembentukan isopulegol, pada penggunaan montmorillonit alam nilai selektivitas relatif rendah yakni sebesar 0,003% dan meningkat menjadi sebesar 14,496% menggunakan SiO_2 -montmorillonit dan 35,465% menggunakan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit.

Selanjutnya studi peranan katalis dalam aktivitas dan selektivitas terhadap isopulegol dipelajari melalui studi pengaruh perbandingan massa katalis terhadap sitronelal terhadap parameter reaksi. Data yang dalam bentuk histogram disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Histogram pengaruh perbandingan massa katalis: Sitronelal terhadap (a) konversi total reaksi dan aktivitas katalis (b) selektivitas terhadap isopulegol dan neoisopulegol

Tabel 1. Data perbandingan aktivitas katalis montmorillonit alam, SiO_2 -montmorillonit dan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit

| Katalis | Konversi Total (%) | Aktivitas (%) | Selektivitas terhadap isopulegol (%) |
|---|--------------------|---------------|--------------------------------------|
| Montmorillonit Alam | 85,38 | 87,33 | 0,003 |
| SiO_2 -montmorillonit | 87,80 | 81,74 | 14,496 |
| $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -montmorillonit | 95,53 | 95,53 | 35,465 |

Berdasar histogram yang disajikan dapat diambil simpulan bahwa secara umum, pada range perbandingan massa katalis terhadap sitronelal sebesar 1:1,25 hingga 1:5,0 tidak terdapat pengaruh signifikan terhadap konversi total, aktivitas katalis dan selektivitas terhadap pembentukan isopulegol dan neoisopulegol. Hasil analisis ini analog dengan data pengaruh perbandingan katalis terhadap sitronelal pada reaksi konversi menggunakan katalis ZrO₂-montmorillonit (Fatimah dkk, 2007) dan zeolit (Fuentes, 1998). Penyebab hal ini kemungkinan besar adalah lebih berperannya keasaman Lewis dan Bronsted terhadap mekanisme reaksi siklisasi dibandingkan dengan sifat fisik seperti luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran pori. Pada range perbandingan yang digunakan, situs keasaman Lewis yang memicu mekanisme siklisasi tidak berbeda secara nyata.

Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi konversi sitronelal sesuai dipelajari berdasarkan penentuan sisa sitronelal dalam produk pada variasi waktu reaksi. Pada reaksi dengan katalis padat, transfer massa dari fasa liquid ke fasa aktif dalam pori material terjadi dengan cara transport melalui lapisan imagenair yang melapisi permukaan partikel dan melalui difusi. Secara umum terdapat tujuh langkah dalam mekanisme reaksi heterogen: (i) transfer reaktan dari fasa liquid ke lapisan permukaan katalis (ii) transport reaktan dari permukaan luar(eksternal) ke sisi aktif permukaan katalis (iii) kemisorpsi reaktan pada sisi aktif katalis (iv) reaksi pada sisi aktif/reaksi permukaan (v) dekomposisi produk (vi) transport produk dari sisi aktif ke permukaan katalis/desorpsi, dan (vii) transport produk dari permukaan ke fasa liquid (Santen *et al*, 1999). Berdasar data aktivitas katalis sebagai fungsi perbandingan massa katalis terhadap massa sitronelal pada Gambar 6, diperoleh simpulan bahwa pada rentang perbandingan tersebut, aktivitas katalis tidak dipengaruhi oleh massa katalis. Pada kondisi tersebut, transport massa dari permukaan katalis menjadi tidak berperanan dalam kinetika reaksi. Laju reaksi katalisis secara umum dapat dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$r = - \frac{d(\text{sitronelal})}{dt} = k_f \cdot a' \cdot C \tag{4}$$

dengan

v = laju reaksi (%/jam)

t = waktu reaksi (jam)

k_f = koefisien transfer massa pada partikel katalis (%/m²jam)

a' = luas area eksternal katalis (m²/g)

C = konsentrasi reaktan (% massa)

Pada kondisi massa katalis yang berkorelasi dengan luas area eksternal katalis dalam sistem reaksi tidak berpengaruh signifikan, konstanta laju reaksi terobservasi independen terhadap kinetika intrinsik reaksi sehingga luas area eksternal dapat diabaikan.

Persamaan (4) selanjutnya dapat dinyatakan sebagai berikut:

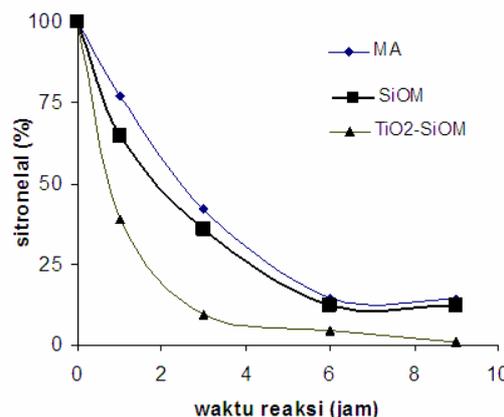
$$r = k_{v,p} \cdot C \tag{5}$$

dengan

k_{v,p} = konstanta laju reaksi (%/gram katalis.jam)

(Santen *et al*, 1999)

Perubahan konsentrasi sitronelal pada variasi waktu reaksi (jam) disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva kinetika siklisasi sitronelal dengan variasi katalis

Simulasi terhadap data kinetika tersebut menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi sitronelal pada perubahan waktu sesuai dengan persamaan laju reaksi berorde satu. Sehingga persamaan laju reaksi yang sesuai dapat dinyatakan sebagai :

$$r = - \frac{d(\text{sitronelal})}{dt} = k_{v,p} [\text{sitronelal}] \tag{6}$$

$$\frac{d[\text{sitronelal}]}{[\text{sitronelal}]} = -k_{v,p} dt \tag{7}$$

$$\int_0^t \frac{d[\text{sitronelal}]}{[\text{sitronelal}]} = \int_0^t -k_{v,p} dt \tag{8}$$

$$[\ln[\text{sitronelal}]]_0^t = [-k_{v,p} t]_0^t \tag{9}$$

$$\ln[\text{sitronelal}]_t = -k_{v,p} t + \ln[\text{sitronelal}]_0 \tag{10}$$

Berdasar persamaan (10) konstanta laju reaksi (k_{v,p}) dapat diperoleh sebagai negatif kemiringan (-slope) dari kurva ln[sitronelal] versus waktu reaksi (t). Nilai k_{v,p} dengan ketiga katalis disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil perhitungan konstanta laju reaksi konversi sitronelal pada variasi katalis

| Katalis | k (%/gram katalis.jam) |
|--|------------------------|
| Montmorillonit Alam | 0,2376 |
| SiO ₂ -montmorillonit | 0,2486 |
| TiO ₂ /SiO ₂ -montmorillonit | 0,4862 |

Berdasarkan data yang disajikan pada Tabel 2 terlihat adanya peranan dispersi titanium dioksida terhadap kenaikan laju reaksi menjadi sebesar 0,4862%/gram katalis.jam dari sebesar 0,2376%/gram katalis.jam serta 0,2486%/gram katalis.jam berturut-turut untuk montmorillonit alam dan SiO₂-montmorillonit. Perbandingan kenaikan konstanta laju reaksi oleh adanya dispersi titanium dioksida ini (k reaksi menggunakan TiO₂/SiO₂-montmorillonit terhadap k reaksi menggunakan SiO₂-montmorillonit) adalah sebesar 1,955 atau mendekati 2. Hal ini berarti dari segi kinetika reaksi, dispersi TiO₂ pada SiO₂-montmorillonit katalis tidak banyak berperan menaikkan laju reaksi. Hal ini sekaligus memberikan konfirmasi bahwa perubahan sifat fisikokimiawi katalis oleh adanya dispersi titanium lebih banyak berperan mengarahkan mekanisme sehingga berperan signifikan terhadap selektivitas dan aktivitas katalitik.

KESIMPULAN

Berdasar penelitian dapat ditarik kesimpulan penggunaan katalis TiO₂/SiO₂-montmorillonit berperan meningkatkan konversi total reaksi secara signifikan dari sebesar 87,80% pada penggunaan SiO₂-montmorillonit dan 85,38% dengan menggunakan montmorillonit alam menjadi sebesar 95,53%. Peningkatan konversi total dan selektivitas terhadap isopulegol berkaitan dengan keasaman Lewis yang dimiliki oleh TiO₂/SiO₂-montmorillonit serta peningkatan luas permukaan spesifik material. Namun demikian, pada range 1:1,25 hingga 1:5,0, perbandingan massa katalis terhadap sitronelal tidak berperan secara signifikan terhadap konversi total, aktivitas dan selektivitas terhadap pembentukan isopulegol serta neoisopulegol. Keasaman permukaan spesifik dimungkinkan lebih berperan dibandingkan karakter fisikokimiawi material pada range tersebut. Simulasi terhadap data kinetika laju reaksi menunjukkan bahwa dispersi TiO₂ pada SiO₂-montmorillonit menaikkan konstanta laju reaksi dengan faktor sebesar 1,955. Hal ini berarti dispersi TiO₂ pada SiO₂-montmorillonit katalis tidak banyak berperan menaikkan laju reaksi. Perubahan sifat fisikokimiawi katalis oleh adanya dispersi titanium lebih banyak berperan mengarahkan mekanisme sehingga berperan signifikan terhadap selektivitas dan aktivitas katalitik

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan pada DP2M Dirjen DIKTI melalui Hibah Bersaing yang telah membiayai penelitian ini, serta kepada Mustofa Ahda, S.Si dan Bayu Wiyantoko, S.Si yang telah membantu sebagian pekerjaan dalam proyek ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, (2009), Citronella Oil, <http://www.absoluteastronomy.com/> diakses 20 Februari 2009.
- Fatimah, I., (2008), Pilarisasi Montmorillonit dengan Sol Silika: Peranan Variabel Rasio Mol Si terhadap Karakter Fisikokimiawi Material, *Prosiding Seminar Nasional MIPA dan Pendidikan MIPA 2008*, ISBN : 978-979-99314-3-6, diselenggarakan oleh Fakultas MIPA Universitas Negri Yogyakarta
- Fatimah, I., Rubiyanto, D., Huda, T., dan Setyowati, I., (2007), Konversi Sitronelal Dari Minyak Daun Sereh Menjadi Isopulegol Menggunakan Katalis Nanokomposit ZrO₂-HMTA-Montmorillonit, *Prodising Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2007*, diselenggarakan oleh Jurdik Kimia UNY, Yogyakarta.
- Fuentes, M., Magraner, J., Pozas, C., Roque-Malherbe, R., Pariente, J.P., and Corma, A., (1998), Cyclization of Citronellal to Isopulegol by Zeolite Catalysis, *Appl. Catal.*, 47(2), pp. 367-374.
- Guidotti, M., Moretti, G., Psaro, R., and Ravasio, N., (2000), One-pot conversion of citronellal into isopulegol epoxide on mesoporous titanium silicate, *Chem. Commun.*, pp. 1789-1790.
- Kloprogge, J.T., Frost, R. and Fry, R., (1999), Infrared emission study of the thermal transformation mechanism of Al₁₃-pillared clay, *Analyst*, 124, pp.381-384.
- Santen, R.A., Leeuwen, Mouljin, and Averill, B.A., (1999), *Catalysis: An Integrated Approach*, Netherland Institute for Catalysis Research, pp. 395-400.
- Tyagi, B., Chudasama, C., and Jasra, R., (2006), Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Applied Clay Science*, 31, pp. 16- 28.
- Yadav, G.D. and Nair, J.J., (1998), Novelities of eclectically engineered sulfated zirconia and carbon molecular sieve catalysts in cyclisation of citronellal to isopulegol, *Chem. Commun.*, pp.2369-2370
- Yuan, P., Yin, X.H., Hongping, Yang, Dan ,Wang, Linjiang, Z., and Jianxi, (2006), Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method, *Micro. Meso. Mat.*, 93(1-3):pp. 240-247
- Yongzhong, Z., Yuntong, N., Jaenicke, S., and Chuah, G.K., (2005), Cyclisation of citronellal over zirconium zeolite beta- a highly diastereoselective catalyst to \pm isopulegol, *J. Catal.*, 229, pp.404-413.