

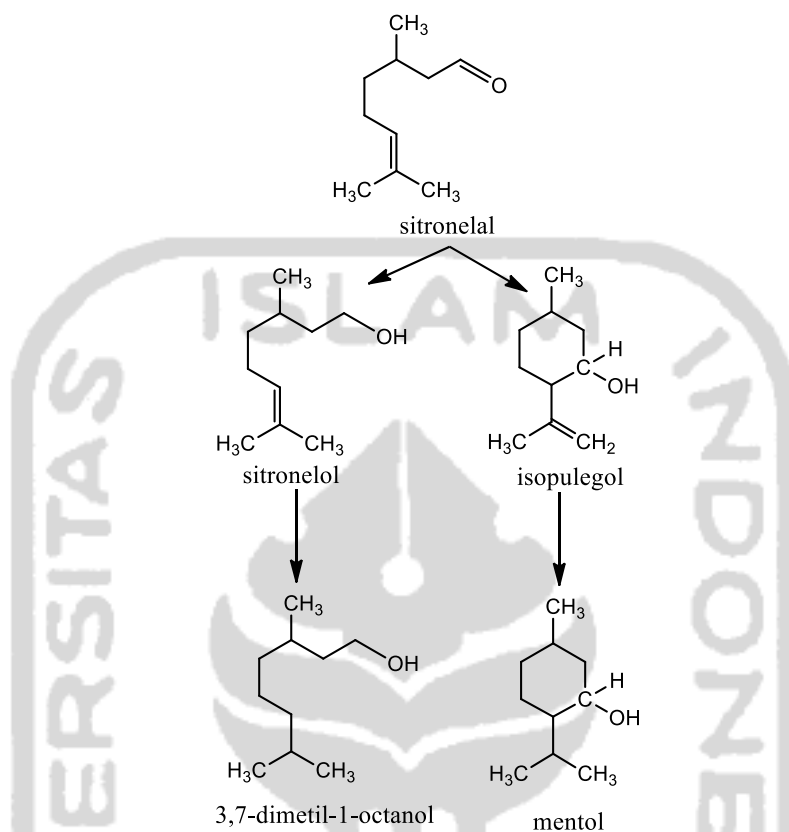
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Konversi Sitronelal

Sitronelal adalah konstituen utama minyak sereh wangi yang memiliki rumus molekul  $C_{10}H_{18}O$ . Sitronelal juga dapat dijumpai pada minyak atsiri lain, seperti minyak lemon, lemon grass dan melissa. Sitronelal merupakan senyawa aldehida tak jenuh dan mempunyai satu atom karbon asimetris (atom karbon kiral) yaitu pada C nomor tiga, sehingga mempunyai dua bentuk stereoisomer atau sepasang enantiomer, (R)-sitronelal dan (S)-sitronelal (Morrison, 1986).

Sitronelal dapat dinaikan nilai ekonominya dengan cara dikonversi menjadi senyawa lain seperti isopulegol. Isopulegol merupakan suatu senyawa yang digunakan dalam industri pembuatan mentol ( $C_{10}H_{20}O$ ) yang mempunyai karakter bau dan rasa sejuk. Konversi sitronelal menjadi senyawa isopulegol yang pernah dilakukan salah satunya melalui reaksi siklisasi (Imachi, 2007).



Gambar 1. Produk turunan sitronelal

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Maki-Arvela (2004), siklisasi intramolekular sitronelal dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam Lewis dan asam Bronsted Lowry. Keasaman Lewis yang berperan dalam proses siklisasi sitronelal terletak pada ikatan koordinasi ion logam tak jenuh, sedangkan keasaman Bronsted Lowry dalam proses yang sama terletak pada muatan positif parsial permukaan gugus  $-OH$ . Siklisasi sitronelal dalam pelarut asetonitril dikatalisis Zr-montmorillonit yang berperan sebagai asam Lewis dapat menghasilkan isopulegol 98% dengan stereoselektivitas terhadap isopulegol 90%. Stereoselektivitas terhadap isopulegol yang tinggi diakibatkan oleh kekuatan asam Lewis Zr-montmorillonit. Jika digunakan asam Lewis turunan  $Al^{3+}$  yang bersifat lebih kuat daripada  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  seperti pada  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-TiO_2$  dan  $SiO_2-ZrO_2$ , maka stereoselektivitas terhadap isopulegol berturut-turut adalah 70, 62, dan 62%. Jenis asam Lewis yang diibankan

pada bahan mesopori,  $ZnBr_2/SiO_2$ , dapat menghasilkan isopulegol dengan stereoselektivitas maksimal 86%.

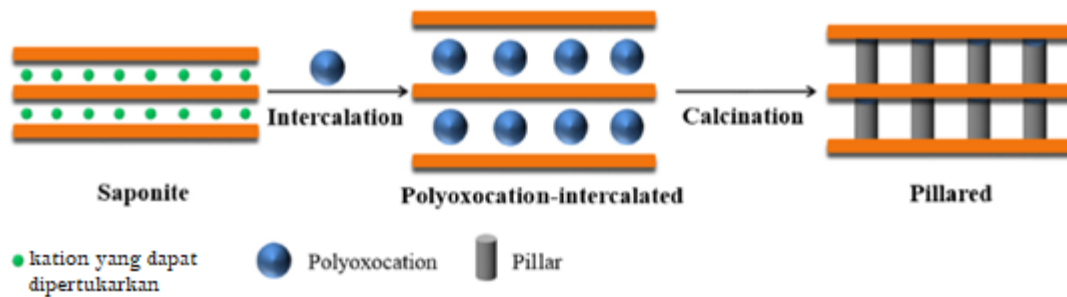
## 2.2. Lempung Terpillar

Lempung (*clay*) merupakan salah satu sumber daya alam mineral dengan jumlah cukup besar di Indonesia. Mineral lempung merupakan mineral alam dengan ukuran partikel kurang dari dua mikrometer yang banyak terdapat di alam dalam bentuk debu yang terbang di udara menutupi permukaan bumi sebagai bagian dari tanah, dan terdapat di bawah permukaan tanah dalam bentuk batuan sedimen (Duong, 2008). Berdasarkan kandungan mineralnya, lempung dibedakan atas beberapa jenis yaitu montmorillonit, kaolinit, haloisit, klorit, saponit, dan illit. Dari berbagai macam mineral lempung, jenis montmorillonit dan saponit merupakan lempung yang banyak menarik perhatian karena memiliki kemampuan untuk mengembang (*swelling*), memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan (*exchangable cations*) serta dapat diinterkalasi (Pinnavaia, 1983).

Saat ini kebutuhan lempung dalam dunia industri cenderung semakin meningkat tetapi kemampuan kerjanya umumnya tidak begitu tinggi dan modifikasi lempung sampai saat ini belum banyak dilakukan sehingga nilai jualnya masih rendah dan belum dimanfaatkan secara optimal. Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi untuk meningkatkan kemampuan kerja lempung (Wijaya, 2000). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan kemampuan lempung sebagai adsorben dan katalis. Salah satu teknik modifikasi lempung yaitu dengan menggunakan teknik pillarisasi. Metode ini pertama kali dilakukan oleh Barrer dan MacLeod pada tahun 1995 menggunakan lempung smektit dengan agen pemilar ion tetraalkil ammonium.

Secara garis besar, pillarisasi lempung terdiri dari interkalasi antar lapis silika meliputi pertukaran kation dengan polihidroksi kation logam yang akan dipilarkan dan kalsinasi yang merupakan tahap dehidroksilasi untuk mengubah polihidroksi kation menjadi oksida logam yang stabil pada antar lapis struktur silika. Interkalasi dilakukan terhadap suspensi lempung sehingga terjadi pengembangan struktur antar

lapis lempung (ekspansi) dan eksfoliasi. Oleh adanya muatan kation dan ukuran yang lebih besar dari polioksokation logam pemilar, terjadi penataan struktur antar lapis dari proses interkalasi dan selanjutnya oleh kalsinasi, polihidroksi kation dikonversi menjadi oksida logam yang stabil (Fatimah, 2014).



Gambar 2. Mekanisme pilarisasi lempung (Zhou, 2019)

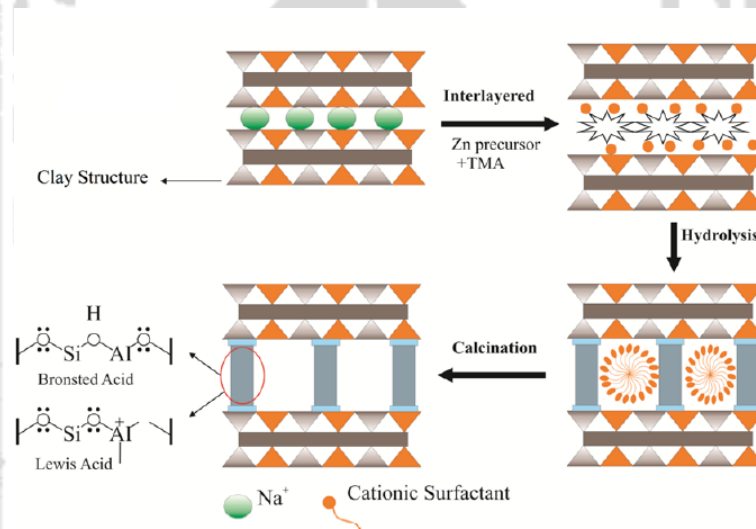
Penelitian terdahulu telah dilakukan modifikasi saponit menjadi saponit terpillar ( $\text{ZrO}_2$ -PILS) yang menyebabkan kenaikan total konversi mentol menjadi 97,12% dengan selektivitas terhadap mentol asetat sebesar 98,45% (Fatimah, 2016). Penelitian lain juga telah dilakukan berbasis pilarisasi terhadap ruang antarlapis silikat montmorillonit dan saponit menjadi Pt/Al-PILM dan Pt/Al-PILS yang berhasil mengkonversi sitronelal menjadi isopulegol dan mentol (Fatimah, 2016).

### 2.3. Heterostruktur Lempung Berpori

Heterostruktur lempung berpori (PCH) adalah bahan yang memiliki struktur gabungan antara mikro dan mesopori. PCH pertama kali disintesis oleh Galarneau pada tahun 1995. Lempung yang biasa digunakan sebagai pengemban dalam pembuatan PCH diantaranya adalah *fluorohectorite*, *montmorillonite*, *magadite*, *beidelite*, *saponit* dan *vermikulit* (Garea *et al*, 2016).

Sintesis PCH melibatkan lempung dengan kapasitas pertukaran kation (*cation exchange capacity*) tinggi sebagai pengemban, dimana kation yang terletak dalam jarak interlayer digantikan oleh surfaktan kationik, yang menyebabkan peningkatan ruang interlayer (*swelling*). Kemudian, spesies oksida terutama silikon oksida

dimasukkan ke dalam larutan induk sebagai galeri pilar, sehingga oksida silikon ini mengalami hidrolisis dan polikondensasi di sekitar *template* dalam jarak interlayer dari lempung. Selanjutnya, *template* dihilangkan dengan kalsinasi atau ekstraksi pelarut sehingga didapatkan lempung heterostruktur berpori (PCH). Pada sintesis PCH, substitusi sebagian atau total silika oleh alumina, zirkonia atau titania dapat mengubah sifat fisikokimia PCH, yaitu memberikan keasaman yang dapat disesuaikan. Berdasarkan hal tersebut dan bersamaan dengan karakteristik PCH yang memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi mendukung penggunaan PCH sebagai adsorben dan katalis (Cecilia *et al*,2018).



Gambar 3. Mekanisme pembentukan heterostruktur lempung terpillar (Rubiyanto, 2020)

Menurut Garea (2016), PCH memiliki sifat-sifat yang menarik seperti luas permukaan spesifik tinggi (200-1000 m<sup>2</sup>/g), stabilitas termal tinggi, kapasitas pori dengan ukuran dan distribusi yang terkendali dan sifat (tekstur, keasaman dan termostabilitas) PCH dapat disesuaikan dengan menggunakan bahan baku yang berbeda dan berbagai kondisi sintesis. Dalam dekade terakhir, lempung berpori heterostruktur telah dikembangkan untuk berbagai aplikasi, dari katalisis heterogen hingga pemisahan dan pemurnian gas dan uap.

Penelitian terdahulu telah melaporkan modifikasi lempung menjadi heterostruktur lempung berpori berhasil dilakukan. Hasil dari modifikasi tersebut menunjukkan peningkatan luas permukaan yang besar dan meningkatkan selektivitas pada adsorpsi gas organik (Pinto, 2014). Penelitian lain juga telah dilakukan modifikasi lempung menjadi ZnO/SiO<sub>2</sub>-PCH sebagai fotokatalis dalam fotodegradasi metil biru dan ibuprofen dengan efisiensi hingga 96% (Akkari, 2016).

Tabel 1. Penelitian lempung terpillar dan heterostruktur lempung berpori yang pernah dilakukan

Katalis	Metode	Hasil	Peneliti
ZnBr <sub>2</sub> /β-Zeolit	Reaksi siklisasi sitronelal dengan katalis ZnBr <sub>2</sub> /β-Zeolit	Presentase konversi sitronelal menjadi isopulegol sebesar 100% dengan selektivitas terhadap senyawa isopulegol sebesar 75,28%	Khoirun Nisyak, Elvina Dhiaul Iftitah, Rachmat Triandi Tjahjanto (2017)
ZrO <sub>2</sub> -PILS	Sintesis ZrO <sub>2</sub> -PILS dengan metode pilarisasi dan uji aktivitas katalis dengan reaksi esterifikasi mentol dengan katalis ZrO <sub>2</sub> -PILS	ZrO <sub>2</sub> -PILS berhasil di sintesis dengan hasil terbaik pada kalsinasi di suhu 450 °C dengan hasil uji aktivitas didapatkan total konversi sebesar 97,12% dengan selektivitas terhadap mentol asetat sebesar 98,45%	Is Fatimah, Dwiarso Rubiyanto, dan Nanda Candra Kartika (2016)
Ru(Bpy) <sub>3</sub> -PILS	Siklisasi sitronelal dengan katalis	Presentase konversi terbaik dihasilkan dari	Is Fatimah , Dwiarso

	Ru(Bpy) <sub>3</sub> -PILS	katalis Ru(Bpy) <sub>3</sub> -PILS 2.0 dengan total konversi 100% dengan selektivitas terhadap senyawa isopulegol sebesar 89,22% dan mentol sebesar 10,34%	Rubiyanto, Nurcahyo Iman Prakoso, Amri Yahya, dan Yoke-Leng Sim (2019)
Pt/Al-PILS dan Pt/Al-PILM	Siklisasi dan hidrogenasi sitronelal dengan katalis Pt/Al-PILS dan Pt/Al-PILM	Katalis berhasil mengkonversi sitronelal menjadi isopulegol dan mentol	Is Fatimah, Septian P. Yudha, Happy Bunga N.S., Rodhotul Ulya, dan Dwiwarso Rubiyanto (2016)
ZnO/SiO <sub>2</sub> -PCH	Fotodegradasi MB dan ibuprofen dengan katalis ZnO/SiO <sub>2</sub> -PCH	MB dan ibuprofen dapat di degradasi dengan efektifitas hingga 97% dalam waktu 120 menit	Marwa Akkari, Pilar Aranda, Abdessalem Ben Haj Amara dan Eduardo Ruiz-Hitzky (2016)
CuO-CeO <sub>2</sub> /PCH dan CuO-CeO <sub>2</sub> -PCH-Zr	Oksidasi CO menjadi CO <sub>2</sub> menggunakan CuO-CeO <sub>2</sub> /PCH dan CuO-CeO <sub>2</sub> -PCH-Zr	CO berhasil dioksidasi menjadi CO <sub>2</sub> dengan total presentase 100% pada suhu 115 °C	Cecilia <i>et al</i> (2015)
ZnO-PILS dan ZnO-PILM	Pilarisasi ZnO pada ruang interlayer dari cetyltrimethylammonium-smectites (montmorillonite	Berhasil terbentuk ZnO-Sap dan ZnO-Mt dengan letak ZnO di bagian dalam dan / atau luar permukaan	Khumchoo, Nithima Khaorapapong, dan Makoto Ogawa (2015)

	alami dan saponit sintetis)	cetyltrimethylammonium-smectites	
PCH-DDA dan PCH-B100	Pembuatan PCH dengan berbagai tipe co-surfaktan	Terbentuk PCH-DDA dengan luas permukaan spesifik sebesar 650 m <sup>2</sup> /g dan PCH-B100 dengan luas permukaan sebesar 420 m <sup>2</sup> /g.	Garea <i>et al</i> (2016)
Al-PCH	Pemisahan gas toluene-n heptane dan toluene-sikloheksana dengan metode adsorpsi	Pemisahan toluene-n heptane dan toluene-sikloheksana paling maksimal terjadi pada suhu 120 °C dengan Al-PCH	Pinto <i>et al</i> (2016)