

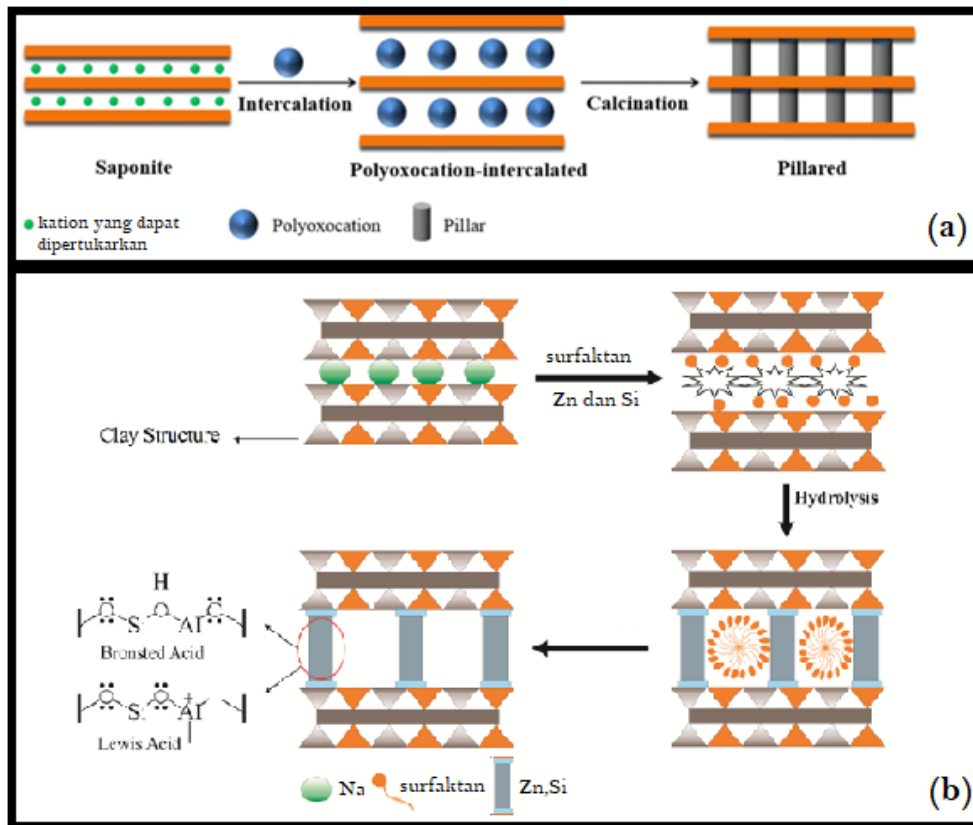
BAB V

HASIL dan PEMBAHASAN

Di dalam penelitian ini dibahas sintesis katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH serta karakterisasinya untuk aplikasi katalis pada proses konversi sitronelal menjadi isopulegol. Konversi sitronelal menjadi isopulegol dilakukan dengan iradiasi gelombang mikro. Saponit merupakan lempung jenis smektit yang dapat dimodifikasi menjadi lempung terpillar ataupun heterostruktur lempung berpori. Secara teoritis, kandungan asam pada permukaan katalis dapat dimanfaatkan untuk siklisasi sitronelal. Penggunaan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen menawarkan beberapa keuntungan, seperti pemisahan yang mudah dan penggunaan kembali. Dalam penelitian ini, katalis asam heterogen dibuat dari saponit dengan mengembankan ZnO dalam bentuk lempung terpillar (ZnO-PILS) dan Zn yang terimobilisasi pada heterostruktur lempung berpori (ZnO-PCH). Keberhasilan sintesis dipelajari menggunakan karakterisasi katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dilakukan dengan analisis XRD, GSA, dan FTIR. Aplikasi katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dalam mengkonversi sitronelal menjadi isopulegol dilakukan dengan metode iradiasi gelombang mikro dan hasil konversinya dianalisis menggunakan GCMS.

4.1 Preparasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH

Preparasi katalis dalam penelitian ini terdiri dari preparasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH. Perbedaan skema pembentukan dapat disajikan pada Gambar.15.



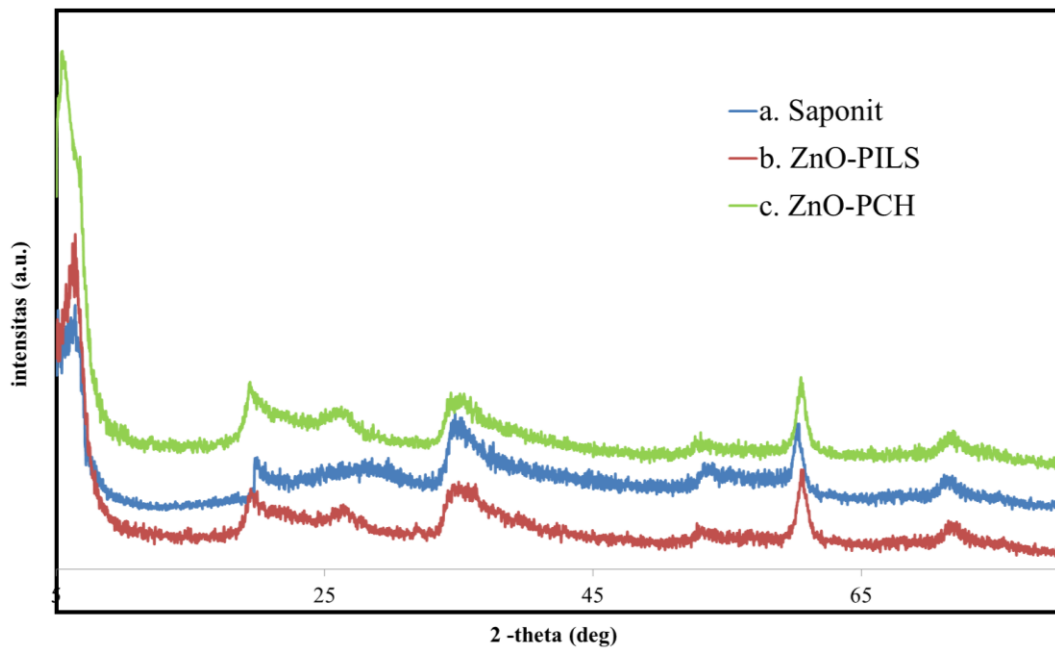
Gambar 1. Skema pembentukan (a.) ZnO-PILS (Zhou,2019) dan (b.) ZnO-PCH (Rubiyanto, 2020)

Lempung smektit memiliki struktur silika alumina dengan perbandingan 2:1, dimana pada antar lapisnya memiliki kation yang dapat dipertukarkan seperti Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , dan K^+ . Proses pilarisasi diawali dengan interkalasi cetyltrimetil ammonium bromida (CTAB) yang dilanjutkan dengan pertukaran kation pada antar lapis saponit oleh prekursor Zn. Intercalasi CTAB bertujuan untuk memperbesar jarak antar lapis pada lempung sehingga mempermudah terjadinya pertukaran kation. Prekursor Zn diperoleh dari Zn asetat yang dilarutkan dalam isopropanol. Kadar Zn diatur sebesar 4 mmol/gram atau berat teoritis Zn sebesar 5,2% b/b. Proses interkalasi dilakukan dengan cara pengadukan. Setelah interkalasi selesai dilakukan kalsinasi yang berfungsi untuk mengubah $\text{Zn}(\text{OH})_2$ menjadi ZnO. Adapun proses pembentukan PCH diawali dengan interkalasi cetyltrimetil ammonium bromida (CTAB) yang

kemudian distabilkan dengan penambahan tetrametil ammonium hidroksida (TMAOH). Dilanjutkan dengan interkalasi dengan prekursor Si dan Zn. Prekursor Si diperoleh dari tetraetilortosilikat (TEOS), sedangkan prekursor Zn diperoleh dari Zn asetat yang dilarutkan dalam isopropanol. Kadar Si diatur sebesar 4 mmol/gram atau berat teoritis Si sebesar 2,5% b/b dan kadar Zn diatur sebesar 4 mmol/gram atau berat teoritis Zn sebesar 5,2% b/b. Setelah interkalasi selesai dilakukan kalsinasi yang berfungsi untuk mengubah Si(OH)_4 menjadi SiO_2 dan Zn(OH)_2 menjadi ZnO. Perbedaan dari lempung terpillar dan PCH terletak pada interkalat yang menjadi pilar pada antar lapis lempung. Pada lempung terpillar yang menjadi pilar adalah Zn, sedangkan pada PCH Si berfungsi untuk menambah luas permukaan sedangkan Zn berfungsi untuk meningkatkan keasaman.

4.2 Karakterisasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH dengan XRD

Karakterisasi material dengan XRD pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui apakah pilarisasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH yang telah terbentuk dapat diidentifikasi berdasarkan pergeseran puncak jarak antar lapis (d_{001}). Spektra XRD hasil analisis disajikan pada Gambar.16. Hasil yang diperoleh dari karakterisasi dengan XRD ini berupa difraktogram yang merupakan data gambar yang memberikan informasi puncak- puncak sudut difraksi 2θ yang dapat digunakan untuk mengetahui mengenai perubahan jarak interlayer dan kristalinitas dari material yang terbentuk. Hasil karakterisasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH dengan XRD dapat dilihat pada Gambar.16.



Gambar 2. Difraktogram XRD (a.) Saponit, (b.) ZnO-PILS, dan (c.) ZnO-PCH

Hasil difraktogram tersebut menunjukkan perbandingan antara hasil difraktogram saponit, ZnO-PILS, dan ZnO-PCH. Dari hasil difraktogram tersebut menunjukkan bahwa ZnO-PILS telah terbentuk, hal tersebut terlihat pada difraktogram dengan adanya pergeseran jarak antar lapisan (d_{001}) yang disajikan pada Tabel.2.

Tabel 1. Jarak Antar Lapis Saponit, ZnO-PILS, dan ZnO-PCH

Material	2θ ($^{\circ}$)	d (\AA)
Saponit	6,38	13,89
ZnO-PILS	5,99	14,73
ZnO-PCH	5,44	16,22

Saponit yang awalnya berada pada sudut 2θ sekitar $6,38^{\circ}$ ($d= 13,89 \text{ \AA}$) menuju arah kiri menuju ke sudut yang lebih rendah yaitu $5,99^{\circ}$ ($d= 14,73 \text{ \AA}$). Hasil difraktogram pada PCH juga menunjukkan bahwa ZnO-PCH sudah terbentuk yang dapat dilihat dari pergeseran sudut 2θ jarak interlayer menuju arah kiri ke sudut yang lebih rendah menjadi $5,44^{\circ}$ ($d= 16,22 \text{ \AA}$). Pergeseran basal spacing ke sudut lebih

rendah atau ke arah kiri menandakan bahwa telah terjadinya perbesaran jarak kisi bidang karena sesuai dengan persamaan Bragg bahwa nilai θ berbanding terbalik dengan nilai jarak bidang kisi (d). Selain itu, hal yang mendukung keberhasilan pilarisasi pada ZnO-PILS dan pembentukan ZnO-PCH tersebut adalah dengan adanya beberapa refleksi yang menandakan adanya kehadiran ZnO. Hal tersebut dapat dilihat dari refleksi yang menunjukkan keberadaan dari ZnO yang disesuaikan dengan data *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS) No. 36-1451, seperti yang disajikan pada Tabel.3 :

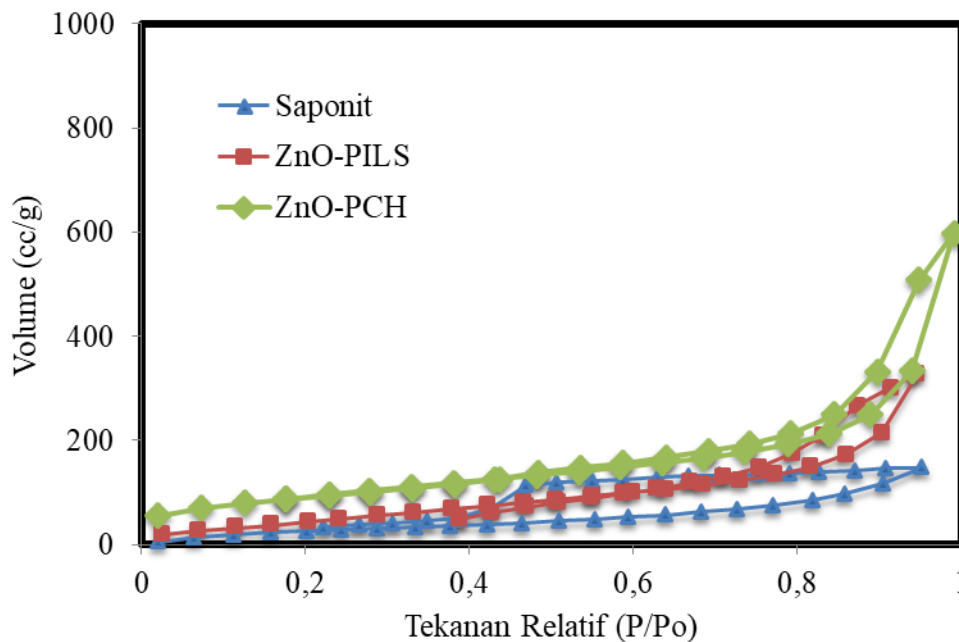
Tabel 2. Hasil Karakterisasi XRD Katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH

No	2 θ ZnO-PILS	2 θ ZnO-PCH	JCPDS (Card no 36-1451)
1.	5,99°	5,44°	-
2.	19,60°	19,38°	-
3.	26,50°	25,86°	-
4.	34,71°	34,40°	34,42°
5.	53,22°	53,02°	56,60°
6.	60,41°	60,48°	62,86°

Berdasarkan data dari Tabel.3 refleksi yang menunjukkan keberadaan dari seng oksida yaitu pada refleksi sudut 2-theta 34,42°; 53,22°; dan 60,41° untuk material ZnO-PILS, sedangkan pada ZnO-PCH keberadaan dari seng oksida yaitu pada refleksi sudut 2-theta 34,40°; 53,22°; dan 60,48° yang sesuai dengan data JCPDS. Hasil karakterisasi dengan XRD dapat diketahui bahwa material ZnO-PILS dan ZnO-PCH telah berhasil disintesis dengan ditunjukkannya seng oksida pada katalis tersebut. Refleksi yang diamati pada sudut 2-theta sekitar 25°, merupakan keberadaan silika dalam bentuk unsur dan kristalnya dalam jumlah kecil, dimana fenomena ini biasanya dianggap sebagai efek pembentukan ruang intra-galeri selama interkalasi surfaktan ke dalam struktur lempung (Rubiyanto, 2020).

4.3 Karakterisasi ZnO-PILS dan ZnO-PCH dengan GSA metode BET

Karakterisasi material dengan GSA metode BET pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui perbandingan luas permukaan antara material ZnO-PILS dan ZnO-PCH. Hal ini dikarenakan aktivitas suatu katalis salah satunya dipengaruhi oleh luas permukaannya. Pada penentuan luas permukaan ini dilakukann karakterisasi material dengan metode BET yang didasarkan pada adsorpsi dan desorpsi yang dapat memberikan informasi mengenai distribusi volume pori terhadap material yang telah disintesis. Pola adsorpsi – desorpsi pada katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dapat dilihat pada Gambar.17. Pola adsorpsi desorpsi menunjukkan isoterm tipe V untuk saponit, ZnO-PILS, dan ZnO-PCH yang menunjukkan material tersebut memiliki struktur mesopori berdasarkan IUPAC.



Gambar 3. Pola adsorpsi desorpsi Saponit, ZnO-PILS, dan ZnO-PCH

Berdasarkan pola adsorpsi desorpsi dapat disajikan luas permukaan, volume pori dan jari-jari pori. Dilihat dari Tabel.4 ZnO-PCH memiliki luas permukaan sebesar 335,489 m²/g yang nilainya lebih besar dari luas permukaan ZnO-PILS yaitu

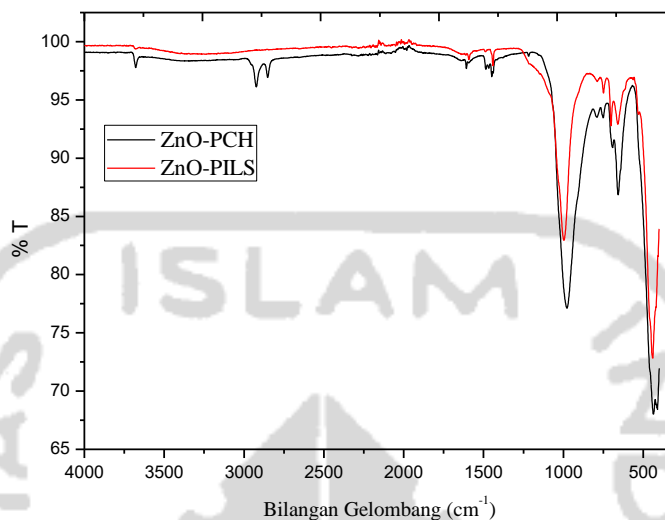
sebesar 189,555 m²/g. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi saponit menjadi heterostruktur lempung berpori dimana terjadi pertukaran antara kation pada interlayer saponit dengan silikon oksida dan seng oksida membentuk material dengan luas permukaan yang lebih besar, dibandingkan dengan modifikasi saponit dengan pilarisasi dimana hanya terjadi interkalasi seng oksida pada lapisan interlayer saponit. Meningkatnya luas permukaan spesifik juga berhubungan dengan meningkatnya volume pori (Rubiyanto, 2020).

Tabel 3. Parameter Permukaan ZnO-PILS dan ZnO-PCH

Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Jari-Jari Pori (Å)
Saponit	110,12	0,021	12,10
ZnO/PILS	189,55	0,07	16,38
ZnO/PCH	335,48	0,51	30,82

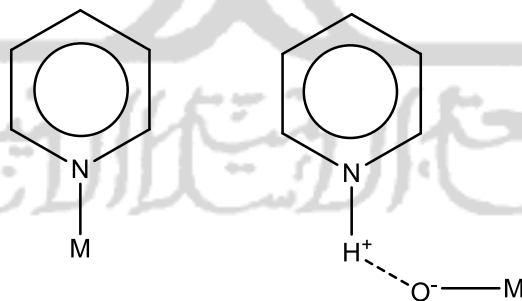
4.4 Hasil Uji Keasaman Katalis Berdasarkan Adsorpsi Piridin dengan FTIR

Menurut penelitian sebelumnya, di dalam reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol yang menggunakan katalis heterogen asam, isomerisasi tidak hanya disebabkan oleh spesi proton (H⁺), tetapi juga disebabkan oleh keberadaan spesi asam Lewis pada orbital d yang kosong dari logam aktif (dalam hal ini Zn). Keasaman permukaan katalis merupakan total keasaman Bronsted Lowry dan Lewis, dan itu ditentukan melalui adsorpsi piridin yang kemudian dikarakterisasi menggunakan analisis FTIR. Hasil karakterisasinya dapat dilihat pada Gambar.18.



Gambar 4. Spektra FTIR dari ZnO-PILS dan ZnO-PCH

Dari hasil spektra FTIR pada Gambar.18, dengan mengacu pada studi sebelumnya tentang pengukuran keasaman permukaan katalis, keberadaan asam Lewis ditunjukkan pada serapan 1450 cm^{-1} yang berasal dari interaksi pasangan elektron N dengan orbital d Zn, sementara keberadaan asam Bronsted Lowry ditunjukkan pada serapan 1540 cm^{-1} yang berasal dari interaksi antara elektron yang terdelokalisasi di cincin piridin dan logam. Ikatan antara piridin dengan situs asam Lewis pada permukaan katalis dapat dilihat pada Gambar.19.



Gambar 5. Interaksi piridin dengan [A] Asam Lewis dan [B] Asam Bronsted Lowry

Pada Tabel.5 disajikan perbandingan intensitas serapan asam Lewis dan asam Bronsted Lowry dari kedua material. Dengan membandingkan spektra FTIR ZnO-

PILS dan ZnO-PCH terlihat bahwa ZnO-PCH menunjukkan intensitas interaksi dengan piridin yang lebih besar. Rasio asam Lewis dengan asam Bronsted Lowry (L / B) dihitung berdasarkan rasio intensitas penyerapan pada 1450 cm^{-1} sehubungan dengan intensitas spektrum penyerapan pada 1560 cm^{-1} mengacu pada rumus:

$$\frac{L}{B} = \frac{\text{intensitas puncak } 1450\text{cm}}{\text{intensitas puncak } 1540\text{cm}}$$

Rasio L / B yang dihitung dari ZnO-PILS dan ZnO-PCH masing-masing adalah 0,99 dan 1,04. Nilai menunjukkan bahwa katalis ZnO-PCH memiliki situasi asam Lewis yang lebih banyak dibandingkan dengan katalis ZnO-PILS. Hal ini dikarenakan ZnO-PCH memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga menghasilkan interaksi yang lebih banyak dengan piridin (Rubiyanto *et al.*, 2020).

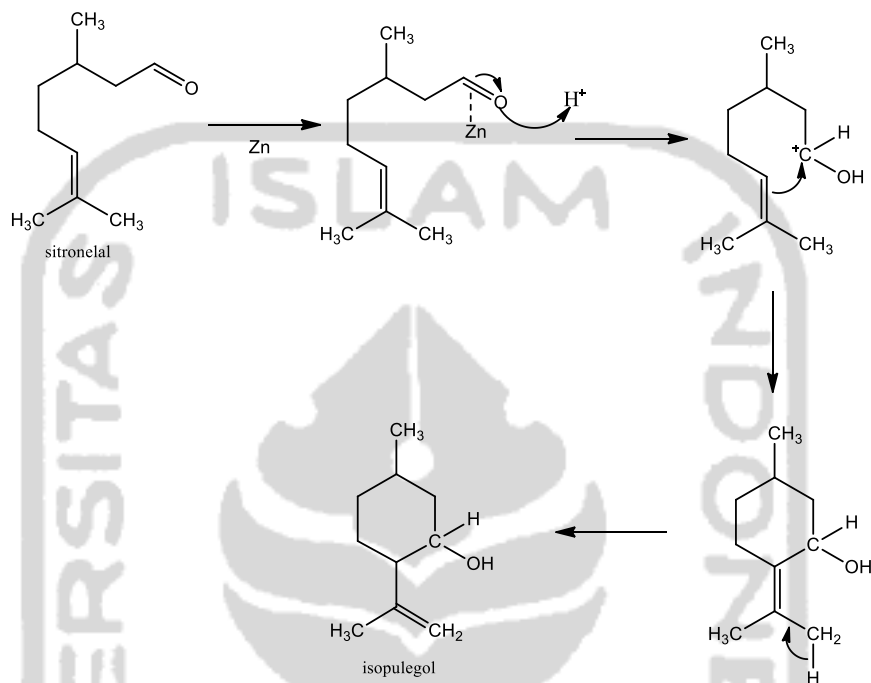
Tabel 4. Intensitas Serapan FTIR ZnO-PILS dan ZnO-PCH

Katalis	Intensitas Puncak (%)	
	1450 cm^{-1}	1540 cm^{-1}
ZnO-PILS	97,1	98,12
ZnO-PCH	98,96	95,23

4.5 Uji Aktivitas Katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dalam Mengkonversi Sitronelal Menjadi Isopulegol

Dilakukan konversi sitronelal menjadi isopulegol untuk mengetahui perbandingan aktivitas katalitik dari katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH. Konversi ini dilakukan dengan cara mereaksikan masing-masing 5 mL sitronelal dengan 0,4 gram katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dengan metode iradiasi gelombang mikro selama 10 menit. Katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH tersebut berfungsi untuk mempercepat laju reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi berjalan dengan lebih cepat dan energi yang dibutuhkan lebih rendah serta karena memiliki sifat asam Lewis sehingga dapat meningkatkan selektivitas dalam pembentukan isopulegol. Proses konversi ini dilakukan tanpa penambahan pelarut sesuai dengan

prinsip kimia hijau dimana dilakukan proses reaksi yang rendah pelarut. Mekanisme reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol dapat dilihat pada Gambar.20.

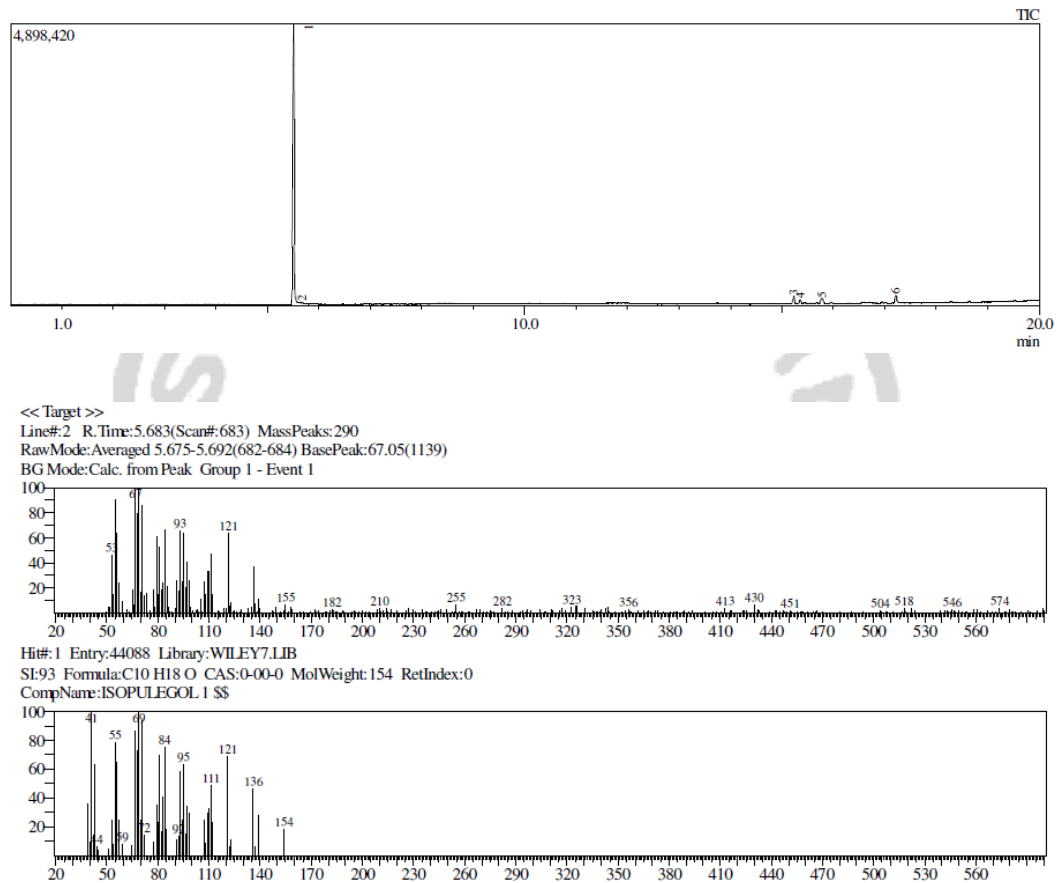


Gambar 6. Mekanisme reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol

Hasil konversi yang didapatkan kemudian dikarakterisasi dengan GCMS untuk mengetahui total konversi serta selektivitas reaksi terhadap isopulegol. Selektivitas dan total konversi dihitung menggunakan persamaan :

$$\text{Konversi} = 100\% - \left(\frac{\text{luas area sitronelal produk}}{\text{luas area sitronelal standar}} \times 100\% \right)$$

$$\text{Selektivitas Isopulegol} = \frac{(\text{Luas area isopulegol})}{(\text{Luas area hasil})} \times 100\%$$



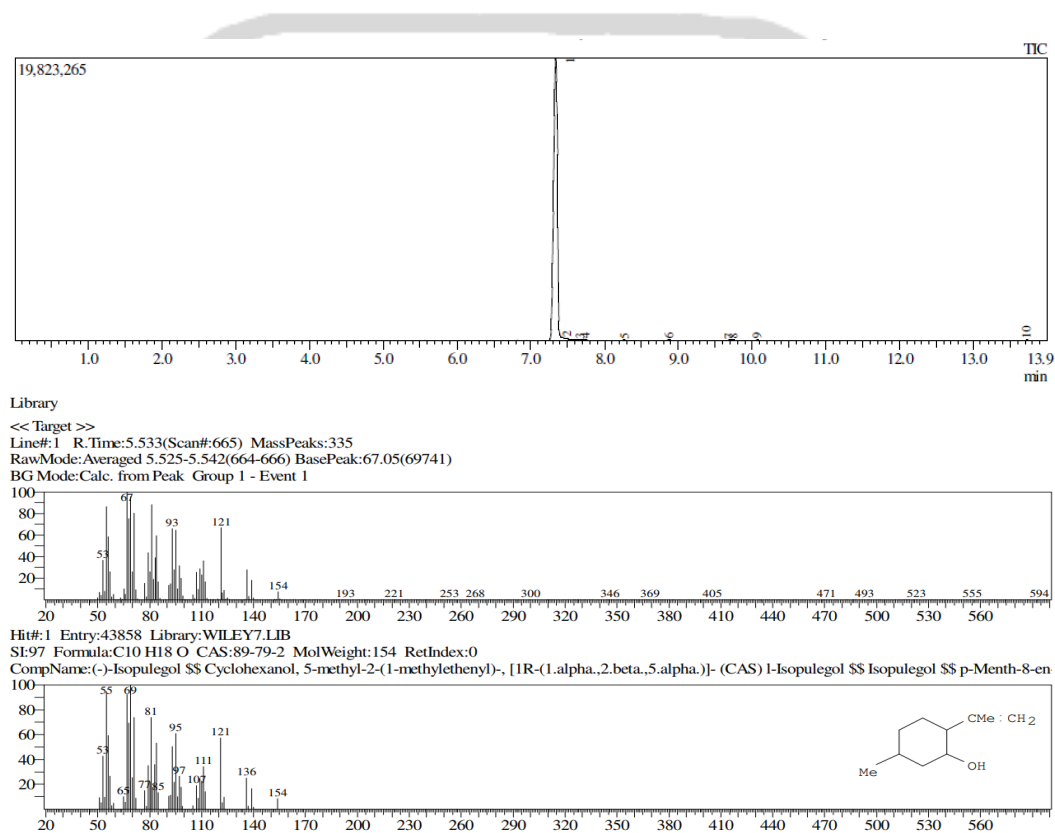
Gambar 7. Kromatogram hasil konversi sitronelal menjadi isopulegol dengan katalis ZnO-PILS

Hasil kromatogram konversi sitronelal menjadi isopulegol menggunakan katalis ZnO-PILS dapat dilihat pada Gambar.21. Pada hasil kromatogram terbentuk 6 puncak dimana senyawa yang terbentuk disajikan pada Tabel.6.

Tabel 5. Hasil Analisis GCMS Konversi Sitronelal dengan ZnO-PILS

Puncak	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)	Senyawa
1	5,507	88,93	Sitronelal
2	5,683	1,31	Isopulegol
3,4,5	15,192 ; 15,325 ; 15,725	2,68 ; 1,06 ; 2,87	Dietil Carbitol
6	17,175	3,14	4-(2,6,6-trimetil-1-siklohexenyl)-2-butanol

Berdasarkan data *library* pada *mass spectroscopy* (MS) pada Gambar.21, senyawa isopulegol yang terbentuk ditunjukkan pada puncak kedua kromatogram dengan waktu retensi 5,717 menit dan persen area sebesar 1,31%. Kelima puncak yang lain merupakan sisa reaktan dan pembentukan senyawa yang lain.



Gambar 8. Kromatogram hasil konversi sitronelal menjadi isopulegol dengan katalis ZnO-PCH

Pada Gambar.22 disajikan hasil kromatogram konversi sitronelal menjadi isopulegol menggunakan katalis ZnO-PCH. Pada hasil kromatogram terbentuk 10 puncak dimana senyawa yang terbentuk disajikan pada Tabel.7. Berdasarkan data *library* entry pada *mass spectroscopy* (MS) pada Gambar.22, senyawa isopulegol yang terbentuk ditunjukkan pada puncak pertama, kedua, ketiga, keempat, keenam, dan kesembilan kromatogram dengan waktu retensi 7,339; 7,492; 7,662; 7,736; 8,874; 10,075 menit dan persen area sebesar 99,45%. Keempat puncak yang lain merupakan

pembentukan senyawa yang lain.

Tabel 6. Hasil Analisis GCMS Konversi Sitronelal dengan ZnO-PCH

Puncak	Waktu Retensi (menit)	Persen Area (%)	Senyawa
1, 2, 3, 4, 6, 9	7,339; 7,492; 7,662; 7,736; 8,874; 10,075	98,90; 0,1; 0,06; 0,1; 0,17; 0,12	Isopulegol
5	8,268	0,11	1,3-dioxane
7	9,690	0,17	Menthene-2,9-diol
8	9,783	0,08	Benzofuran
10	13,729	0,18	Azulenol

Dari hasil kromatogram pada Gambar.21 dan Gambar.22 dapat digunakan untuk mengetahui selektivitas terhadap isopulegol serta total konversi masing-masing katalis. Data selektivitas isopulegol dan total konversi dari katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH dapat dilihat pada Tabel.8.

Tabel 7. Hasil konversi sitronelal menjadi isopulegol menggunakan katalis ZnO-PILS dan ZnO-PCH

Katalis	Total Konversi (%)	Selektivitas (%)
ZnO-PILS	61,86	11,85
ZnO-PCH	100	99,45

Hasil pada Tabel.8 menunjukkan bahwa katalis ZnO-PILS memiliki nilai selektivitas sebesar 11,85% dari total konversi sebesar 61,86% dan katalis ZnO-PCH memiliki nilai selektivitas sebesar 99,45% dari total konversi sebesar 100%. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi dipengaruhi oleh luas permukaan dan keasaman dari katalis. Dibandingkan penelitian (Rubiyanto, 2020), hasil konversi pada penelitian ini memiliki presentase yang lebih besar dengan waktu reaksi yang lebih singkat yaitu 10 menit, sedangkan pada penelitian sebelumnya digunakan waktu 3 jam. Hal ini dikarenakan pada penelitian ini digunakan metode iradiasi gelombang mikro yang mengakibatkan interaksi antara katalis dengan reaktan lebih intensif karena adanya vibrasi dari radiasi gelombang mikro (Larhed, 2010). Selektivitas pada penelitian ini lebih rendah dibandingkan penelitian sebelumnya. Hal ini menunjukkan meskipun sitronelal terkonversi 100%, tetapi tidak seluruhnya menghasilkan isopulegol.

Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa yang mempengaruhi konversi sitronelal menjadi isopulegol adalah luas permukaan dan keasaman dari katalis yang digunakan.

