INDUSTRI
ISSN 1693-0533

Vol. 11 No. 1 : 27-31

SINTESIS *α-TERPINEOL* DARI TERPENTIN DENGAN KATALISATOR ASAM KHLORO ASETAT SECARA *BATCH*

Herti Utami[1,2], Sutijan [2], Roto[3], Wahyudi Budi Sediawan[2]
[1]Mahasiswa S3 Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
[1]Jurusan Teknik Kimia, Universitas Lampung, Bandar Lampung
[2]Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
[3]Jurusan MIPA Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
Email address: hertie19@hotmail.com; hertie19@yahoo.com

Abstract : *Indonesian turpentine contains 65-85 % α-pinene , 1% camphene, 1-3% β-pinene, 10-18 % 3-carene and limonene 1-3%. α-Pinene can be hydrated in dilute acid solutions to produce α-terpineol. It can be used as solvent, perfume, disinfectant etc.*
The aim of this research is to study on effect of parameters of terpineol synthesis from turpentine using chloro acetic acid as catalyst. A 0.25 mol of α-pinene (turpentine), 0.6 mol of aquadest and chloro acid as catalyst (the catalyst concentration : 6 M) were reacted in a batch reactor equipped with condenser, thermometer and stirrer. Parameters were the effect of temperature (60, 70, 80, 90°C), chloro acetic acid concentration (3, 6, 9 M), the mol ratio of chloro acetic acid to α-pinene (0.8/1; 1.6/1; 2.4/1; 3.2/1; 4/1) and stirring rate (264, 546, 954 rpm).
From this research, it was suggested that the best condition for the hydration of turpentine was achieved at temperature of 80°C, chloro acetic acid concentration of 6 M, mol ratio of chloro acetic acid catalyst to α-pinene of 2.4/1, the stirring rate of 546 rpm, and the reaction time of 240 min. The conversion of hydration of turpentine to α-terpineol was obtained to be 54.13%.
Keywords: *α-Pinene, α-terpineol, chloro acetic acid, turpentine.*

Abstrak : *Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85 % α-pinene, kurang 1% camphene, 1-3% β-pinene, 10-18 % 3-carene dan limonene 1-3%. α-Pinene dapat dihidrasi dengan larutan asam menghasilkan α-terpineol. Produk α-terpineol ini dapat digunakan untuk bahan pelarut, parfum, disinfektan, dll.*
Penelitian ini bertujuan mempelajari parameter-parameter yang berpengaruh pada sintesis α-terpineol dari terpentin dengan katalisator asam khloro asetat. α-Pinene (terpentin) sebanyak 0,25 mol, aquadest sebanyak 0,6 mol dan katalisator asam khloro asetat dengan konsentrasi 6 M direaksikan dalam reaktor batch yang dilengkapi dengan pendingin balik, thermometer dan pengaduk. Parameter-parameternya adalah pengaruh suhu (60, 70, 80, 90°C), pengaruh konsentrasi katalisator asam khloro asetat (3,6,9 M), pengaruh perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap α-pinene (0,8/1; 1,6/1; 2,4/1; 3,2/1; 4/1) dan kecepatan pengadukan (264, 546 dan 954 rpm).
Dari hasil penelitian ini disarankan kondisi operasi hidrasi terpentin yang paling baik adalah dicapai pada suhu 80°C, konsentrasi katalisator asam khloro asetat 6 M, perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap α-pinene 2,4/1, pengadukan dijalankan pada kecepatan 546 rpm, dan waktu reaksi 240 menit. Konversi hidrasi terpentin menjadi α-terpineol yang diperoleh adalah 54,13%.
Kata kunci *: α-Pinene, α-terpineol, asam khloro asetat, terpentin.*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara kedua dengan jumlah hutan tropis terluas di dunia, setelah Brasil. Produk hutan Indonesia dapat diklasifikasi menjadi produk kayu dan non kayu. Produk kayu dapat secara langsung dimanfaatkan dalam bentuk kayu non olahan ataupun setelah melalui proses olahan secara mekanis seperti *plywood*, *timber*, *particle board* dan *fibre board*. Akibat kegiatan pengelolaan hutan berbasis produk kayu, laju berkurangnya hutan di Indonesia dalam kurun waktu 1990-2000 mencapai 2,4 juta hektar per tahun yang tersebar di seluruh pelosok Indonesia. Dari total luas hutan 162 juta hektar pada tahun 1950, pada tahun 2006 tinggal tersisa sekitar 93,92 juta hektar atau artinya tinggal separuh lebih sedikit dalam kurun waktu setengah abad dan sisanya sudah mengalami degradasi dan kerusakan. Bank Dunia pada tahun 1986 silam memperingatkan, jika laju kerusakan hutan tidak bisa dihentikan, Indonesia akan menjadi negeri tandus alias padang pasir pada tahun 2026 nanti. Dari keadaan tersebut diperlukan usaha penyelamatan hutan Indonesia (Kartiadi, 2009).

Salah satu upaya yang bisa dilakukan untuk menyelamatkan hutan di Indonesia adalah mengurangi pengelolaan hutan berbasis produk

kayu dan mengembangkan pengelolaan hutan berbasis non kayu. Salah satu potensi non kayu adalah pengambilan getah dari kayu pinus. Selanjutnya getah tersebut dipisahkan dari kotorannya dengan cara distilasi untuk menghasilkan minyak terpentin. Terpentin ini sangat potensial untuk dikembangkan karena dapat diolah menjadi berbagai produk turunannya yang memiliki nilai tambah secara ekonomi. Hal ini diharapkan menjadi daya tarik masyarakat untuk lebih memilih mengambil getah pinus tanpa menebang pohonnya, sehingga hutan tetap terjaga dari kerusakan.

Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85 % α-*pinene*, kurang 1% *camphene*, 1-3% β-*pinene*, 10-18 % 3-*carene* dan *limonene* 1-3%. Salah satu upaya agar terpentin mempunyai nilai jual tinggi adalah dengan melakukan isolasi α-*pinene* dari campuran bahan kimia lainnya, sehingga diperoleh kadar 97 % α-*pinene* (Guenther, 1948; Zinkel, 1980). Selanjutnya, dari α-*pinene* (97 %) akan bisa dibuat bahan kimia yang mempunyai nilai jual tinggi seperti α- *terpineol* yang dapat digunakan sebagai bahan baku industri minyak cat, kosmetik, bahan pelarut, disinfektan, farmasi, dan lain-lain.

Penelitian mengenai hidrasi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* yang telah dilakukan selama ini banyak menggunakan katalis asam antara lain dengan katalis asam sulfat (Pakdell, 2001). Penelitian hidrasi *α-pinene* dengan berbagai macam katalis asam untuk dibandingkan telah dilakukan (Aguirre dkk, 2005). Katalis yang digunakan adalah asam klorida, asam asetat, asam oksalat dan asam kloroasetat. Untuk katalis asam asetat dan asam okasalat konversinya menjadi *α- terpineol* sangat kecil. Sedangkan dengan asam klorida terbentuk *bornyl chloride* sebagai produk utama. Selektivitas produk *α-terpineol* yang paling baik dicapai dengan katalis asam khloro asetat yaitu sekitar 69%. Hidrasi dan isomerisasi *α-pinene* dengan zeolit H-beta sebagai katalis dilakukan (Van der Waal dkk, 1996). Zeolit H-beta yang dipakai memiliki perbandingan Si/Al=10. Diperoleh produk utama adalah monosiklik alkohol berupa *α-terpineol*. Reaktan *α-pinene* sebanyak 1,65 mmol dan aseton 1,65 mmol, direaksikan dengan 0,5 gram zeolit H - beta. Konversi pembentukan *α-terpineol* yang diperoleh adalah 48%.

Beberapa penelitian lain dilakukan dengan menghidrasi terpentin secara langsung karena komponen terbesar dari terpentin adalah *α-pinene*. Dengan demikian tidak perlu dilakukan tahap pemisahan *α-pinene* dari komponen lainnya terlebih dahulu. Proses ini lebih sederhana karena produk turunan dapat diperoleh dengan cara mereaksikan terpentin secara langsung. Berdasarkan penelitian (Pakdell, 2001) dilakukan sintesis *α-terpineol* dari hidrasi terpentin. Produk utama diperoleh *α-terpineol* dengan *yield* 67% dengan menggunakan katalis asam sulfat 15% dan aseton berlebih sebagai *solubility promoter* dan direaksikan dengan waktu reaksi 4 jam. Penelitian dengan membandingkan hidrasi terpentin juga dilakukan (Santos dkk, 2005), hidrasi *α-pinene* komersial dan hidrasi terpentin yang didistilasi. Katalis yang digunakan sama dengan penelitian sebelumnya yaitu asam sulfat 15% dan aseton berlebih sebagai *solubility promoter*. Konversi produk tidak disebutkan tetapi diperoleh *α-terpineol* dengan konsentrasi paling tinggi pada waktu reaksi 4-5 jam, dengan selektivitas 56,55%.

Pada penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter-parameter suhu reaksi, konsentrasi katalisator, perbandingan mol katalis dan *α-pinene* dan kecepatan pengadukan pada sintesis *α-terpineol* dari terpentin dengan katalisator asam khloro asetat secara *batch*.

Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan adalah terpentin dari kayu pinus (*Pinus Merkusii*) yang diperoleh dari Perum Perhutani Semarang. dengan kadar *α-pinene* 67,47% (berat). Asam khloro asetat p.a padat (Merck) dari Brata Chem, Yogyakarta. dengan kadar kemurnian 99% berat. Air yang digunakan adalah *aquadest* yang diperoleh dari General Lab, Yogyakarta.

Cara Penelitian

Terpentin dengan *α-pinene* sebanyak 0,25 mol atau 80 mL, dipanaskan dalam reaktor *batch* labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik sehingga mencapai suhu tertentu (60°C, 70°C, 80°C, dan 90°C) sementara katalis asam khloro asetat dengan konsentrasi (3M, 6M, 9 M) juga dipanaskan sesuai suhu reaksi. *Aquadest* sebanyak

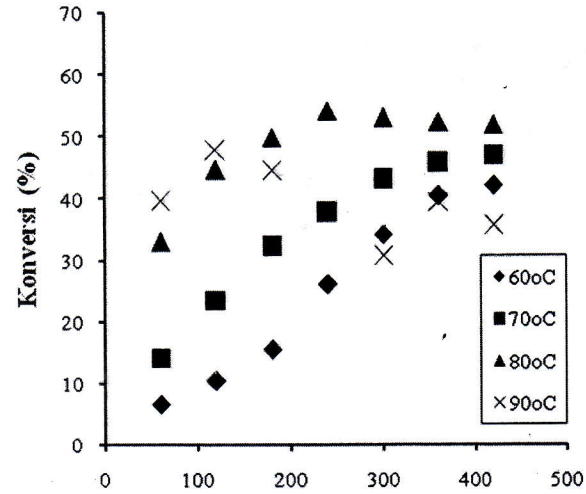
0,6 mol atau 22 mL juga dipanaskan dalam wadah yang lain sesuai suhu reaksi. Ketika sudah mencapai suhu yang diinginkan maka terpentin, *aquadest*, serta katalisator dicampurkan dan pengaduk mulai dijalankan (t = 0) pada kecepatan pengadukan (264 rpm, 546 rpm dan 954 rpm) dan waktu reaksi mulai dihitung. Ketika mencapai waktu tertentu (tiap 60 menit) diambil cuplikan untuk dianalisis dan waktu reaksi selama 420 menit. Reaksi dijalankan hingga kondisi kesetimbangan dimana konsentrasi terpineol yang terbentuk tidak ada perubahan yang berarti atau dianggap tetap terhadap waktu reaksi. Analisis produk reaksi dilakukan dengan dengan *gas chromatograph* (GC) HP 5890 (seri II) dengan kolom HP-5, detektor FID (*Flame Ionization Detector*) dan gas pembawa helium. Adapun kondisi analisis adalah sebagai berikut : suhu injeksi 280°C, suhu kolom 80°C - 280°C dengan suhu awal 80°C selama 5 menit dan suhu naik hingga 115°C dengan kecepatan kenaikan suhu 5°C/menit, dan mencapai suhu 280°C dengan kecepatan kenaikan suhu sebesar 20°C/menit, suhu detektor 280°C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Suhu Reaksi

Untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi, dilakukan pada suhu 60°C, 70°C, 80°C, dan 90°C. Pengubah lain dijaga tetap pada perbandingan mol katalis dan *α-pinene* 2,4/1, konsentrasi katalis asam khloro asetat 6 M dan setiap 60 menit dilakukan analisis hasil reaksi.

Jika dilihat dari Gambar 1, semakin tinggi suhu reaksi maka akan semakin tinggi konversi yang diperoleh. Hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius yaitu : $k = A\,e^{-\frac{E}{RT}}$ (dengan k = konstanta kecepatan reaksi, A = faktor frekuensi tumbukan, E = tenaga aktivasi, kal/gmol atau J/gmol, R = konstanta gas umum, 1,987 kal/gmol K atau 8,314 J/gmol. K, dan T = suhu absolut, K). Semakin tinggi suhu reaksi, semakin besar pula energi kinetik yang dimiliki zat-zat pereaksi sehingga semakin banyak molekul-molekul yang memiliki energi yang melebihi energi aktivasi. Akibatnya semakin banyak tumbukan antar molekul yang mengakibatkan reaksi. Jika suhu diperbesar, gerakan molekul-molekul bertambah sehingga



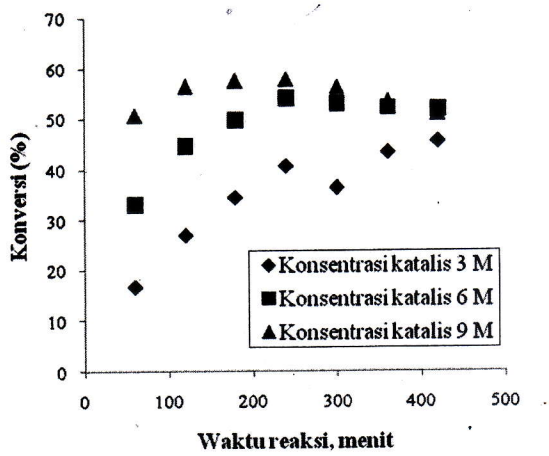
Gambar 1. Konversi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* pada variasi suhu

kecepatan reaksi semakin meningkat, dan konversi yang dihasilkan akan semakin besar. Tetapi konversi meningkat hanya sampai suhu 80°C. Jika suhu dinaikkan lebih besar dari 80°C maka konversi yang diperoleh akan menurun. Ini dimungkinkan dengan adanya reaksi samping untuk suhu yang lebih tinggi dari 80°C, jadi ada produk yang terbentuk selain *α-terpineol*. Dari hasil analisis dengan GC/MS mengindikasikan terbentuknya produk samping yaitu 1,8-terpen hidrat. Sedangkan pada suhu yang lebih rendah 80°C tidak terbentuk 1,8-terpen hidrat. Diperoleh kondisi operasi suhu yang optimum adalah suhu 80°C.

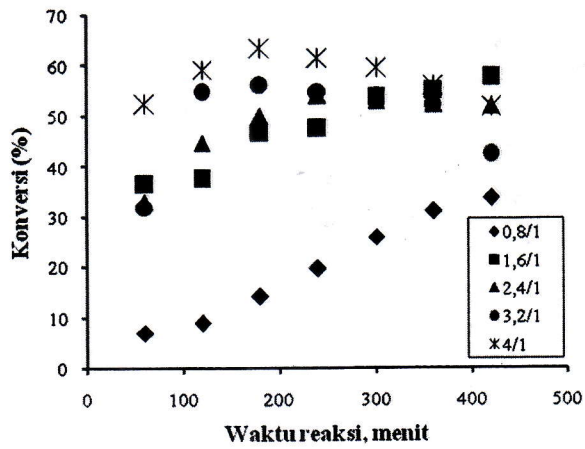
Pengaruh Konsentrasi Katalisator

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalisator, dilakukan pada 3 molar, 6 molar dan 9 molar. Pengubah lain dijaga tetap pada perbandingan mol katalis dan *α-pinene* 2,4/1 dan suhu reaksi 80°C. Setiap 60 menit dilakukan analisis hasil reaksi. Dari analisis, diperoleh hasil seperti pada Gambar 2.

Pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa hasil konversi yang diperoleh semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi katalisator. Pada prinsipnya penggunaan katalis pada reaksi kimia akan berdampak pada turunnya energi aktivasi. Dengan turunnya energi aktivasi tersebut, reaksi akan berlangsung lebih cepat. Konsentrasi katalisator akan meningkatkan nilai konstanta kecepatan reaksi. Hal ini disebabkan semakin banyak molekul reaktan yang teraktifkan



Gambar 2. Konversi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* pada variasi konsentrasi katalisator



Gambar 3. Konversi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* pada variasi perbandingan mol katalis dan *α-pinene*

sehingga tumbukan yang terjadi semakin banyak, akibatnya konsentrasi *α-terpineol* semakin tinggi.

Pada konsentrasi asam khloro asetat 6 M dan 9 M setelah reaksi berlangsung selama lebih dari 300 menit, hasil konversi menurun, kemungkinan karena adanya produk samping samping. Dari hasil yang diperoleh konversi pada konsentrasi katalisator 6 M dan 9 M pada waktu reaksi 240 menit adalah konversi yang tertinggi. Pada konsentrasi 6 M dan 9 M masing-masing diperoleh konversi 54,13% dan 57,87%. Dan kondisi yang disarankan adalah pada konsentrasi 6 M karena konversinya tidak jauh berbeda banyak dan katalis yang diperlukan konsentrasinya lebih rendah.

Pengaruh Perbandingan Mol Katalis dan α-Pinene

Untuk mengetahui pengaruh perbandingan mol katalis dan *α-pinene*, dilakukan pada 0,8/1, 1,6/1, 2,4/1, 3,2/1 dan 4/1. Pengubah lain dijaga tetap pada suhu reaksi 80°C, konsentrasi katalis asam khloro asetat 6 M dan setiap 60 menit dilakukan analisis hasil reaksi.

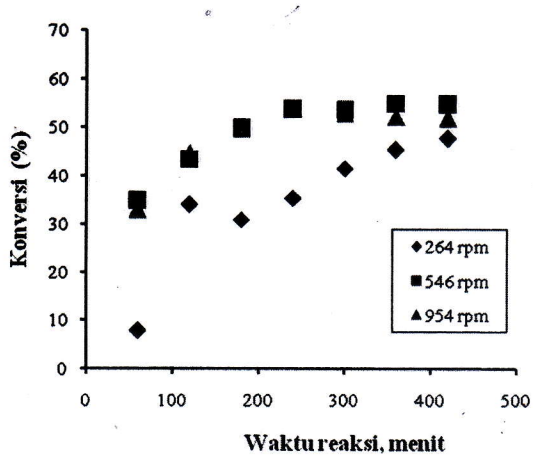
Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa hasil konversi yang diperoleh semakin meningkat dengan meningkatnya perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap *α-pinene*. Pemakaian katalisator diperlukan untuk mengaktifkan molekul-molekul pereaksi, sehingga reaksi berlangsung lebih cepat. Konversi tertinggi diperoleh pada perbandingan mol asam khloro asetat terhadap *α-pinene* 4:1, tetapi pada perbandingan ini diperlukan jumlah katalisator yang banyak.

Disarankan dipilih perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap *α-pinene* 2, 4:1, karena diperlukan jumlah katalis yang jauh lebih sedikit dan konversi yang dihasilkan hanya berbeda sekitar 5%. Pertimbangan secara ekonomi lebih menguntungkan. Pada perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap *α-pinene* (2,4/1; 3,2/1; 4/1) dengan waktu reaksi lebih dari 240 menit hasil konversi menurun, kemungkinan karena adanya produk samping.

Katalisator yang banyak dipakai adalah katalisator asam (Pakdel, H., 2001), (Aguirre dkk , 2005) atau dapat berupa katalis padat (*solid acid catalyst)* seperti yang telah dilakukan (Van der Waal dkk, 1996) dan (Arias,D dkk, 2000). Menurut Aguirre dkk, asam khloro asetat ($ClCH_2COOH$) dapat dipilih sebagai katalis karena konversi yang dicapai jika menggunakan asam ini adalah 91% dengan selektivitas *α -terpineol* sekitar 69%. Asam khloro asetat bercampur dengan *α-pinene* dan larut dengan air, karena alasan tersebut katalis ini mudah mentransfer OH^- ke fase organik sehingga pembentukan proton menjadi karbokation lebih baik.

Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Untuk mengetahui pengaruh kecepatan pengadukan, dilakukan pada kecepatan pengadukan 264 rpm, 546 rpm dan 954 rpm, pada suhu 80°C, konsentrasi katalis asam khloro asetat 6 M dan setiap 60 menit dilakukan analisis hasil reaksi.



Gambar 4. Konversi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* pada variasi kecepatan pengadukan

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa hasil konversi yang diperoleh semakin meningkat dengan meningkatnya kecepatan pengadukan. Pencampuran yang baik bisa dicapai dengan pengadukan. Pencampuran yang baik dapat menurunkan tahanan perpindahan massa dan panas secara konveksi. Tingkat pencampuran ditunjukkan oleh tingkat turbulensi cairan pereaksi. Penurunan tahanan perpindahan massa terutama penting untuk reaksi-reaksi heterogen. Dengan berkurangnya tahanan perpindahan massa, makin banyak molekul-molekul yang dapat mencapai fase reaksi, sehingga meningkatkan kemungkinan terjadinya reaksi. Pengadukan diperlukan agar pencampuran berlangsung dengan baik dan untuk memperbesar terjadinya tumbukan antara molekul-molekul zat yang bereaksi. Jika kecepatan pengadukan makin besar, maka jumlah tumbukan antara molekul-molekul zat pereaksi makin bertambah, sehingga faktor frekuensinya semakin besar dan konstante kecepatan reaksi juga semakin meningkat. Pengadukan ini sangat diperlukan karena untuk membantu kontak antara lapisan minyak yaitu terpentin yang mengandung *α-pinene* dengan air.

Konversi yang diperoleh hampir sama pada kecepatan pengadukan 546 rpm dan 954 rpm, dan ini berarti hambatan perpindahan massanya semakin kecil sehingga bisa diabaikan. Kecepatan pengadukan dipilih yang optimum pada 546 rpm.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian diperoleh kondisi operasi yang disarankan adalah suhu 80°C, konsentrasi katalisator asam khloro asetat 6 M, perbandingan mol katalisator asam khloro asetat terhadap *α-pinene* 2,4/1 dan pengadukan dijalankan pada kecepatan 546 rpm, dengan waktu reaksi 240 menit. Konversi hidrasi *α-pinene* menjadi *α-terpineol* yang diperoleh adalah 54,13%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Direktorat Jenderal Dikti yang telah membiayai penelitian ini, di Laboratorium Teknologi Polimer Tinggi, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM.

DAFTAR PUSTAKA

Aguirre, M.R, Torre-Saenz, D.L.,Flores, W.A., Sanchez, A.R., and Elguezabal, A.A. (2005). Synthesis of Terpineol from á-pinene by Homogeneous Acid Catalysis, Catalysis Today 107-108, p. 310-314.

Arias, D., Guillen, Y., Lopez, C.M., and Machado, F.J. (2000). Turpentine Oil Hydration Using Dealuminated Faujasite As Catalyst, React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 69, No.2, 305-309.

Guenther, E.,1948, The Essential Oils, 2nd ed, D. Van Nostrand Company, Inc., London.

Kartiadi, E. (2009). Luas Hutan Indonesia Tinggal Separuh, *http://www.greenradio.fm/index.php/news/latest/508-luas-hutan-indonesia-tinggal-separuh.html,* diakses tanggal 20 Agustus 2011.

Pakdell, H., Sarron, S., Roy, C. (2001). α- Terpineol from Hydration of Crude Sulfate Turpentine Oil, J. Agric. Food Chem., v. 49, 4337-4341

Santos, M.G., Morgado, A.F. (2005). α Terpineol Production From Refined Sulphate Turpentine, Mercosur Congress on Chemical Engineering, Brasil

Van der Waal, J.C., Van Bekkum, H., Vital, J.M. (1996). The Hydration and Isomerization of á-Pinene Over Zeolit Beta. A New Coupling Reaction between á-Pinene and Ketones, Journal of Molecular Catalysis, 185-188

Zinkel, D.F. and Russel, J. (1980). Naval Stores: Production, Chemistry and Utilisation, Pulp Chemicals Association, New York.