

ASETOSILASI TERPENTIN INDONESIA MENGGUNAKAN KATALIS ASAM SULFAT

Diana¹, Arief Budiman²

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Islam Indonesia¹

Jl. Kaliurang km. 14,5, Sleman, Yogyakarta, 55501

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada²

Jl. Grafika no 2 Yogyakarta

E-mail : diana@uii.ac.id¹

ABSTRACT

Indonesia is the third largest producer of turpentine in the world. Turpentine is one of the essential oils whose main component is alpha pinene. If the alpha pinene is treated with acetic acid using a sulfuric acid catalyst an ester is produced. From the GCMS results detected some ester compounds formed such as bornyl acetate, fenchyl acetate and terpinyl acetate. The purpose of this study was to study the process of reaction of turpentine acetosilation with acetic acid using sulfuric acid catalyst. The acetosylation reaction is run for 180 minutes at various temperatures. Samples were taken every 30 minutes to be analyzed using gas chromatography (GC). From the analysis results obtained at minute 30 to minute 180 providing alpha pinene conversion which tend to be constant for each isothermal condition. The experiments were carried out at a temperature range of 45°C - 75°C. Conversion of alpha pinene increases as the reaction temperature increases and the number of catalysts increases. Maximum conversion achieved is 61% which occurs at reaction temperature 75°C and alpha pinene ratio: acetic acid: sulfuric acid of 1 : 1 : 0.06.

Keywords : Turpentine, Alpha Pinene, Acetylated, Asamesulfate.

1. PENDAHULUAN

Tusam atau pinus adalah sebutan bagi sekelompok tumbuhan yang tergabung dalam marga pinus. Hasil hutan non kayu ini sangat berpotensi untuk dikembangkan. Di Indonesia, getah pinus dihasilkan dari jenis pinus merkusii. Dari distilasi atau penyulingan getah pinus akan dihasilkan terpentin sebagai hasil atas dan gondorukem sebagai hasil bawahnya. Gondorukem berupa padatan berwarna kuning jernih sampai kuning tua. Sedangkan terpentin berbentuk cair berwarna jernih serta merupakan pelarut yang kuat. Produk gondorukem dapat diolah lebih lanjut untuk bahan baku industri kosmetik, antiseptik, perekat, cat, dll. Sedangkan terpentin dapat digunakan untuk bahan baku industri minyak cat, bahan pelarut, isolasi, dan farmasi.

Indonesia merupakan negara produsen terpentin terbesar ketiga setelah China dan Brasil. Pengelolaan hutan pinus yang merupakan bahan baku pembuatan terpentin, saat ini ditangani oleh PT Perhutani yang merupakan BUMN dengan tugas menyelenggarakan perencanaan, pengurusan, pengusahaan dan perlindungan hutan. Dari tiga wilayah kerjanya yaitu Jateng (unit I), Jatim (unit II) dan Jabar-Banten (unit III) dihasilkan terpentin sebanyak 12.000 ton/tahun (Perum Perhutani, 2010). Produk terpentin sebagian kecil diolah oleh PT Perhutani Anugerah Kimia (anak perusahaan PT Perhutani) dan sisanya diekspor langsung dalam bentuk minyak terpentin.

Tabel 1. Komposisi Terpentin Indonesia (ntp.niehs.nih.gov)

| | Kandungan |
|------------------------------------|-----------|
| <i>Alpha pinene</i> | 65%-85% |
| <i>Champhene</i> | <1% |
| <i>Beta pinene</i> | 1%-3% |
| <i>3-Δcarene</i> | 10%-18% |
| <i>Limonene</i> | 1%-3% |

Terpentin dapat diolah menjadi berbagai produk turunannya sehingga sangat potensial untuk dikembangkan. Kandungan utama dari minyak terpentin adalah *α -pinene* (Tabel 1) yang menjadi bahan baku utama dalam industri parfum. Selain itu, *α -pinene* juga merupakan bahan baku penting pembuatan *fine chemicals* yang mempunyai nilai jual tinggi seperti minyak pinus (*pine oil*), camphor, dan terpineol. Bahan kimia lain yang bisa disintesis dari *α -pinene* adalah borneol yang digunakan secara luas di industri parfum dan farmasi. Potensi pasar borneol cukup besar dengan kebutuhan dunia sebanyak 75.000 ton / tahun dan sekitar 2300 ton/tahun diantaranya diperlukan untuk memenuhi kebutuhan lokal (Perhutani, 2012). Harga terpentin dipasaran sekitar Rp 25.000,00 / kg sedangkan jika berupa borneol harganya mencapai Rp 760.000,00 / kg.

Secara alami, borneol terdapat di dalam berbagai tanaman seperti kayu manis (*cinnamomum tree*) dan sembung (*blumea balsamifera*). Borneol murni didapatkan dengan cara mengisolasinya. Peningkatan kebutuhan borneol mengharuskan pembuatan borneol secara sintesis. Salah satu rute proses yang dapat digunakan pada skala industri adalah esterifikasi *α -pinene* menjadi *bornyl ester* dan dilanjutkan dengan saponifikasi untuk mendapatkan borneol.

Dari penelusuran pustaka didapatkan bahwa reaksi esterifikasi *α -pinene* dapat dilakukan dengan mereaksikannya dengan asam klorida atau berbagai asam karboksilat, seperti asam asetat dan asam oksalat. Reaksi ini membutuhkan asam sebagai katalisator homogen maupun heterogen.

Menurut Roman-Aguirre dkk, jika hidrasi *α -pinene* dilakukan dengan katalis asam chlorida (HCl), konversi *α -pinene* mampu mendekati 100% pada menit pertama reaksi, namun produksi *α -terpineolnya* minimum. *Bornyl chloride* menjadi produk utama reaksi ini, diikuti dengan isomer-isomer *α -pinene*, yang paling utama adalah *γ -terpinene* dan limonene. Hal tersebut dikarenakan HCl merupakan asam yang kuat sehingga sejak awal pembentukan karbokation, halogen bersaing dengan air untuk membagi pasangan elektronnya dan ikatan Cl⁻ menjadi karbokation (M Roman Aguirre, dkk, 2005).

Penggunaan katalis cair baik homogen maupun heterogen, berupa *acidic ionic liquid*, untuk esterifikasi *α -pinene* dan asam asetat pada suhu rendah dilaporkan oleh Shiwei Liu dkk. Katalis homogen yang digunakan adalah H₂SO₄ dan H₃PO₄. Asam sulfat mampu memberikan konversi *α -pinene* yang sangat tinggi (99,2 %) namun selektivitasnya rendah. Penggunaan katalis *acidic ionic liquid* pada esterifikasi *α -pinene* mampu mencapai konversi 97.6% dengan selektivitas sebesar 42.1%. Penambahan trichloro acetic acid terbukti mampu mengarahkan reaksi pada pembentukan *bornyl acetate*. Reaksi dijalankan selama 10 jam pada suhu 30°C]. Penelitian lain menyatakan bahwa pada reaksi asam asetat dengan *α -pinene*, kenaikan suhu dan rasio asam asetat : *α -pinene* akan meningkatkan hasil esterifikasi dan menurunkan produk isomerisasi (Karl AD Swift, 2004).

Kajian mengenai aktivitas berbagai jenis katalis padat juga banyak dilakukan. Esterifikasi α -pinene dan asam oksalat menggunakan katalis GIC-90 menunjukkan selektivitas tinggi dengan hanya 8-10% produk dimerisasi. Sedangkan *crude* borneol (campuran borneol dan isoborneol) dalam hasil saponifikasi adalah 49 - 55%. Menurut Li Ning dan Yong Mei, kondisi optimum reaksi α -pinene dengan asam kloroasetat dengan katalis BPO adalah pada suhu 60°C, waktu reaksi 3 jam dan perbandingan α -pinene : asam kloroasetat : BPO = 5 (mL) : 1 (g) : 0.75 (g) (Li Ning and Wang Yong Mei, 2001).

Penggunaan zeolit beta tipe H dapat mengkonversi α -pinene menjadi *bornyl acetate* dengan selektivitas mencapai 20.3%. Suhu reaksi relatif rendah yaitu 50°C namun waktu reaksinya 24 jam. Yadav dkk mencoba berbagai tipe zeolit beta sebagai katalis pada reaksi dengan asam asetat dengan kondisi reaksi serupa. Penggunaan asam asetat glasial akan menghasilkan limonene dan *bornyl acetate* sebagai produk utama, sedangkan limonene dan α -terpineol menjadi produk utama jika digunakan larutan asam asetat (MK Yadav, dkk, 2009).

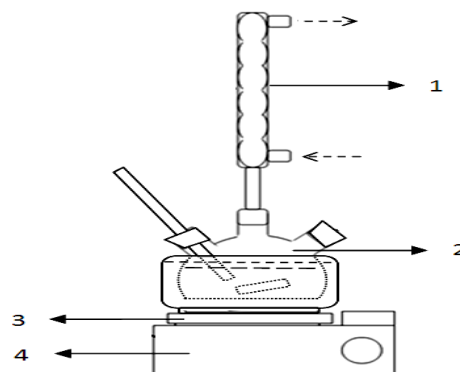
Sintesis borneol menggunakan berbagai katalis padat super asam juga telah dikaji. Katalis $\text{SO}_2^{-4}/\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ dapat mengkonversi α -pinene hingga 68.7% dengan rasio antara borneol dan isoborneol mencapai 5 : 1. Sedangkan pada β -pinene menghasilkan konversi 56.1% dan rasio antara borneol dan isoborneol adalah 2:18]. Sedangkan katalis padat super asam $\text{SO}_2^{-4} / \text{Al}_2\text{O}_3$ dan mendapatkan *yield* 67% dengan

selektivitas borneol mencapai 85.43% (Yang Yiwen, dkk, 2009). Pada kedua penelitian di atas, reaksi dijalankan selama 6 jam dengan suhu terprogram antara 65 – 90°C. Dengan katalis komposit, reaksi terpentin dengan asam oksalat pada tekanan normal menghasilkan konversi 62%.

Dari penelusuran pustaka terlihat bahwa kajian mengenai konversi alpha pinene menjadi produk turunannya telah banyak dilakukan. Proses pemurnian alpha pinene dari terpentin biasanya dilakukan dengan distilasi vakum. Langkah ini merupakan sebuah proses yang boros energi. Penelitian ini mempelajari penggunaan terpentin sebagai bahan baku. Keberhasilan penelitian ini akan berguna untuk menyederhanakan tahapan proses dan mengurangi kebutuhan energi.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah terpentin yang diperoleh dari PT Perhutani Anugerah Kimia. Terpentin digunakan secara langsung tanpa pemurnian awal. Bahan lainnya adalah asam asetat glasial dan asam sulfat pekat (98%). Eksperimen dilakukan menggunakan rangkaian peralatan seperti terlihat pada gambar 1. Peralatan eksperimen berupa labu leher tiga yang dilengkapi dengan pemanas, pengaduk dan pendingin balik. Untuk mempertahankan suhu tertentu digunakan *water bath*, sedangkan pemanasan dan pengadukan dilakukan dengan *hot plate magnetic stirrer*.



Keterangan :

1. Pendingin balik.
2. Labu leher tiga.
3. Hot plate.
4. Magnetic stirrer.
5. Termometer.

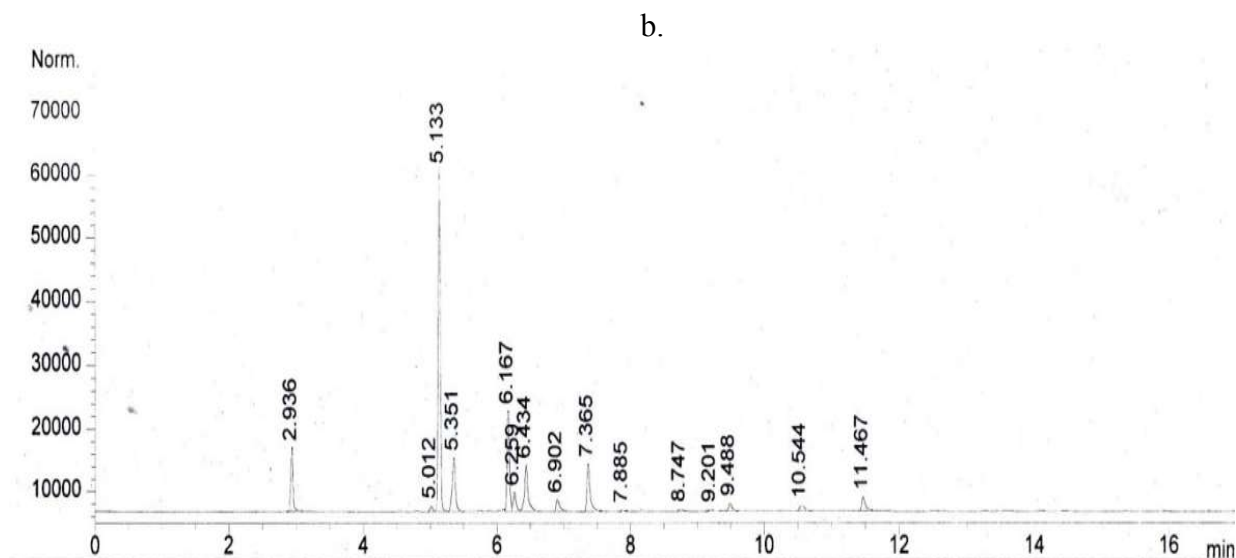
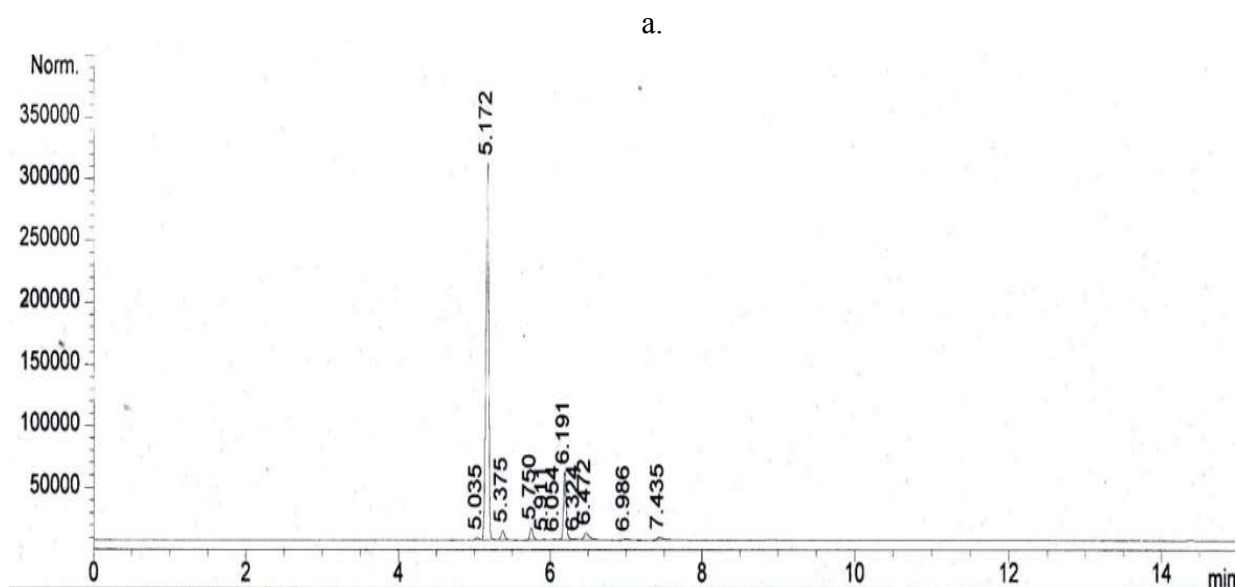
Gambar 1. Skema Rangkaian Alat Penelitian.

Terpentin dan asam asetat dengan perbandingan mol 1 : 1 dimasukkan dalam labu leher tiga dan dipanaskan hingga mencapai suhu tertentu. Selanjutnya katalis berupa asam sulfat pekat ditambahkan ke dalam labu. Reaksi dijalankan selama 180 menit terhitung mulai dari masuknya katalis. Sampel diambil setiap 30 menit untuk di analisis. Eksperimen dilakukan pada berbagai suhu yaitu 45°C, 55°C, 65°C dan 75°C. Selain itu juga dilakukan eksperimen dengan memvariasikan jumlah katalis. Percobaan ini dilakukan pada suhu 75°C selama 120 menit. Selanjutnya sampel

dianalisis menggunakan GC untuk mengetahui jumlah *alpha pinene* yang bereaksi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2a merupakan hasil analisis GC untuk terpentin. *Alpha pinene* terdeteksi pada *retention time* 5.172 menit dan memiliki *peak* paling tinggi karena merupakan komponen utama dalam terpentin. Hasil analisis menunjukkan bahwa kadar *alpha pinene* dalam terpentin adalah 75,92%.

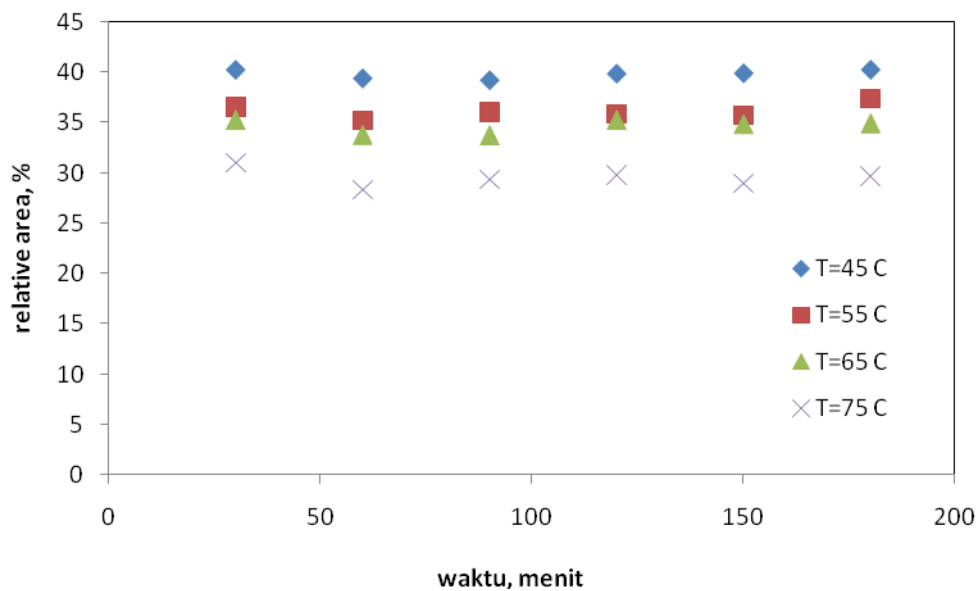


Gambar 2. Hasil Analisa Dengan GC a. Terpentin b. Produk Reaksi.

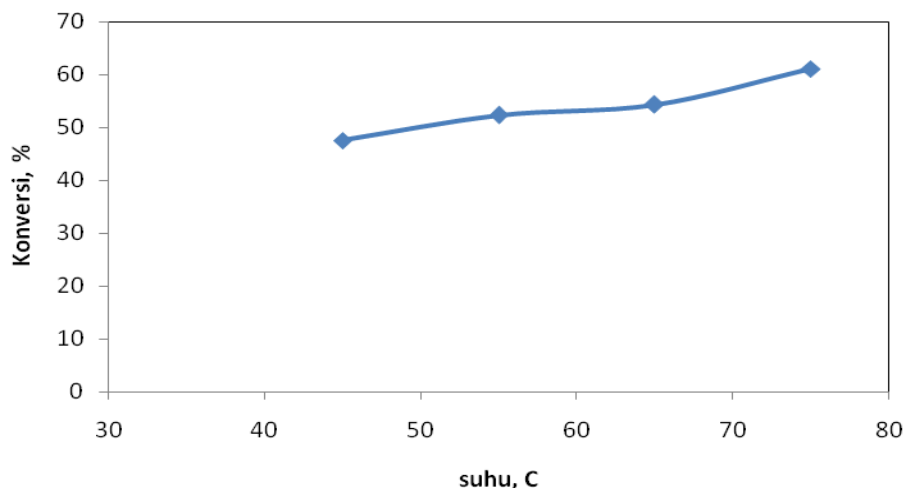
Gambar 2b merupakan salah satu sampel percobaan yang dijalankan pada suhu 45°C dan waktu reaksi 30 menit. Di dalam sampel reaksi terlihat masih ada *alpha pinene* yang belum bereaksi. Hal ini bias ditunjukkan dengan membandingkan nilai *retention time alpha pinene* pada gambar 2a dan 2b. Pada gambar 2b juga menunjukkan bertambahnya jumlah *peak* dengan nilai *retention time* tertentu, hal ini menunjukkan adanya senyawa – senyawa hasil reaksi yang telah terbentuk. Dari hasil GC / MS terdeteksi beberapa senyawa ester yang

terbentuk antara lain *bornyl acetate*, *fenchyl acetate*, *terpinyl acetate*.

Relative area alpha pinene pada analisis GC hasil reaksi bias di analogikan jumlah *alpha pinene* yang tersisa dalam produk atau sampel reaksi. Gambar 3 menunjukkan relatif area *alpha pinene* pada berbagai suhu reaksi. Selama 180 menit reaksi, jumlah *alpha pinene* sisa dalam sampel reaksi cenderung konstan. Selain itu, pola hasil GC relatif serupa. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi telah mencapai kesetimbangan.



Gambar 3. *Relative Area Alpha Pinene*.



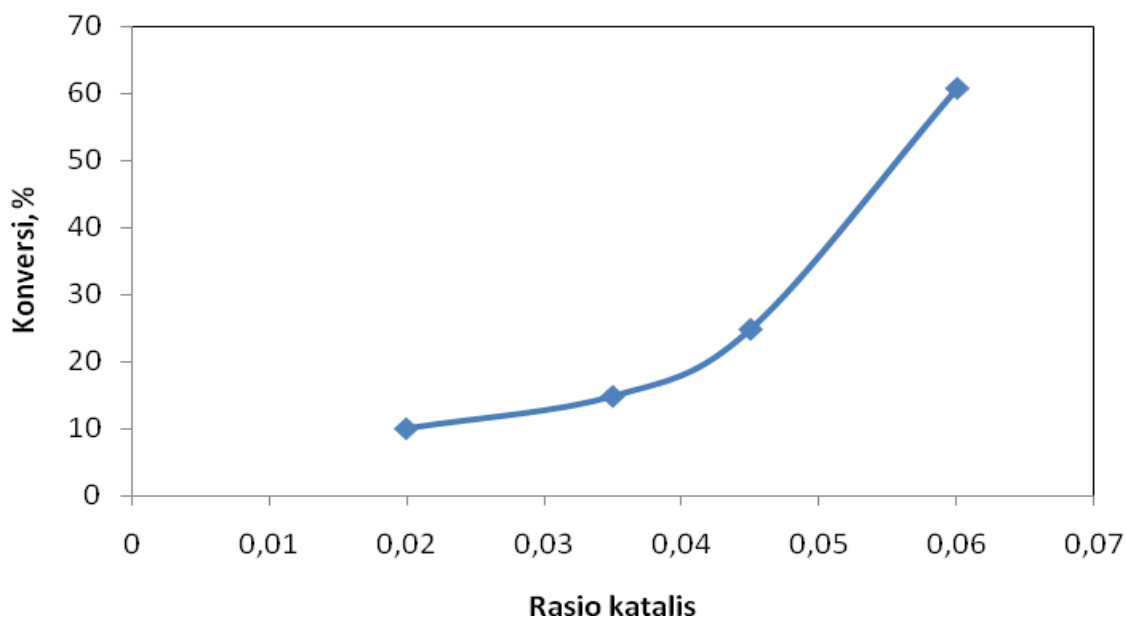
Gambar 4. Pengaruh Suhu Terhadap Konversi *Alpha Pinene*.

Pada suhu 45°C nilai % *relative area* pada waktu ke 30 menit sampai waktu ke 180 tidak mengalami perubahan berarti, yaitu diantara nilai 39.3% – 40.3%. Kecenderungan yang sama terlihat juga pada suhu 55°C, 65°C dan 75°C. Hal ini juga mengindikasikan terjadinya reaksi dapat balik (*reversible*) yaitu disaat *alpha pinene* bereaksi dengan asam asetat, disaat itu pula ada *alpha pinene* yang terbentuk. Pengaruh suhu terhadap konversi *alpha pinene* dapat dilihat pada Gambar 4. Terlihat bahwa konversi akan meningkat dengan kenaikan suhu. Semakin tinggi suhu reaksi pergerakan molekul – molekul dari komponen tersebut akan meningkat dan menyebabkan frekuensi tumbukan antar molekul menjadi lebih sering, sehingga akan lebih mudah bereaksi.

Pada penelitian ini konversi tertinggi didapatkan pada suhu reaksi 75°C yaitu sebesar 61%. Dari pola yang ditunjukkan oleh gambar 4, konversi yang lebih tinggi masih dapat dicapai dengan menaikkan suhu

reaksi. Hasil yang diperoleh Liu dkk (2008) menyatakan konversi dapat mencapai 99.2% jika digunakan asam sulfat sebagai katalis. Jika dibandingkan dengan penelitian ini, terlihat perbedaan yang cukup signifikan. Hal ini disebabkan dalam penelitian ini tidak menggunakan senyawa murni *alpha pinene* namun menggunakan terpenin secara langsung tanpa pemurnian. Keberadaan bahan lain dalam reaktan akan menghambat terjadinya reaksi antara *alpha pinene* dengan asam asetat.

Selain itu, terdapat kemungkinan terjadinya reaksi lain seperti isomerisasi. Hal ini berarti *alpha pinene* tidak bereaksi dengan asam asetat membentuk ester, tetapi membentuk isomernya seperti *limonene*, *camphene* dan *fenchene*. Untuk mengetahui rasio katalis yang optimal maka dilakukan penelitian dengan memvariasikan jumlah katalis yang digunakan dalam reaksi.



Gambar 5. Pengaruh Rasio Katalis Terhadap Konversi *Alpha Pinene*.

Gambar 5 memperlihatkan pengaruh rasio katalis terhadap konversi α pinene, yaitu semakin besar rasio katalis maka nilai % *relative area apinene* semakin menurun yang berarti konversi semakin meningkat. Ini terjadi karena katalis berfungsi untuk menurunkan energy aktivasi dari reaksi *apinene*, sehingga dengan semakin banyaknya katalis maka akan semakin mudah *apinene* bereaksi dengan asam asetat.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Asam sulfat pekat 98% dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi *alpha pinene* dalam terpentin dengan asam asetat. Ester yang dihasilkan antara lain *bornyl acetate*, *fenchyl acetate*, dan *terpinyl acetate*.
2. Reaksi pada rentang waktu 30 – 180 menit memberikan konversi *alpha pinene* yang cenderung konstan pada kondisi isothermal.
3. Semakin tinggi suhu reaksi yang digunakan maka konversi *alpha pinene* juga akan meningkat.
4. Konversi *alpha pinene* akan naik dengan bertambahnya jumlah katalis asam sulfat.
5. Konversi maksimum dapat dicapai pada penelitian ini adalah 61% yang terjadi pada suhu 75°C dan rasio *alpha pinene* : asam asetat : asam sulfat = 1 : 1:0.06.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen Shanghe, Jiang Meyu, and Huang Xing, "Application of B/Ti Based Composite Catalyst in Synthetic Borneol Production," *Biomass Chemical Engineering*, vol. 03, 2010.
- GJ Gainsford, CF Hosie, and RJ Weston, "Conversion of Alpha Pinene to Terpinyl Acetate over H-beta Zeolites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 209, pp. 269 - 277, 2001.
- Karl AD Swift, "Catalytic Transformations of The Major Terpene Feedstocks," *Topics in Catalysis*, vol. 27, pp. 143-155, 2004.
- Li Ning and Wang Yong Mei, "The Method of Synthesizing Borneol with BPO Catalyst," *Journal of Guilin Institute of Technology*, vol. 03, 2001.
- M Roman Aguirre, L De la Torre Saenz, WA Flores, A Robau-Sanchez, and AA Elguezabal, "Synthesis of Terpeneol from Alpha Pinene by Homogeneous Acid Catalysis," *Catalysis Today*, vol. 107, pp. 310 - 314, 2005.
- MK Yadav, MV Patil, and RV Jasra, "Acetoxylation and Hydration of Limonene and Alpha Pinene Using Cation Exchanged Zeolite Beta," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 297, pp. 101 - 109, 2009.

- Shiwei Liu, Congxia Xie, Shitao Yu, Fusheng Liu, and Kaihui ji, "Esterification of Alpha Pinene and Acetic Acid Using Acidic Ionic Liquids as Catalyst," *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 1634 - 1638, 2008.
- Wu Liang, Li Hai-xia Liu Yong Gen, "Synthesis of Borneol Catalyzed by Rare Earth Composite Solid Superacid," 2009.
- Yang Yiwen, Chen Huizong, and Li Leil, "Synthesis of Borneol from Alpha Pinene Catalyzed by Solid Super Acid SO_4/Al_2O_3 ," *Chemical Reagents*, vol. 05, 2009.
- Yu Jiquan, Feng Aiqun, Tan Xiefeng, and Zhou Ping, "Study on Synthesis of Borneol via Esterification of Alpha Pinene over Solid Acid Catalyst Followed by Saponification," *Chemistry and Industry of Forest Product*, vol. 01, 1995.