

ISOMERISASI EUGENOL MENJADI ISOEUGENOL MENGGUNAKAN RADIASI GELOMBANG MIKRO

Edy Mulyono dan Tatang Hidayat

Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian

Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol merupakan proses pergeseran ikatan rangkap yang terdapat pada gugus alkenil ke posisi konyugasi dengan ikatan rangkap pada cincin benzena dalam eugenol. Proses ini merupakan reaksi katalitik yang memerlukan bantuan katalis dan panas. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi katalis rhodium klorida trihidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dan lama pemanasan yang optimal pada isomerisasi eugenol dengan menggunakan radiasi gelombang mikro. Perlakuan yang diuji terdiri atas dua faktor, yaitu : (A) konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan tiga taraf : $A_1 = 0,08\%$, $A_2 = 0,16\%$, dan $A_3 = 0,24\%$, dan (B) lama pemanasan dengan radiasi gelombang mikro dengan tiga taraf : $B_1 = 10$ menit, $B_2 = 15$ menit, dan $B_3 = 20$ menit. Rancangan percobaan yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) pola faktorial (3×3) dengan 3 kali ulangan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kombinasi perlakuan yang optimal dicapai pada konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebesar $0,24\%$ dengan lama pemanasan 15 menit. Kemurnian isoeugenol yang dihasilkan mencapai $91,27\%$ dengan komposisi isomer *cis* isoeugenol $18,03\%$ dan *trans* isoeugenol $73,24\%$ atau rasio isomer *cis* dan *trans* $1 : 4,1$ ($0,25$). Jumlah bahan yang menguap pada perlakuan yang optimal mencapai $19,08\%$ atau identik dengan rendemen produk isoeugenol $80,92\%$. Produk yang dihasilkan masih perlu dimurnikan untuk mendapatkan kemurnian dan isomer *trans* isoeugenol yang lebih tinggi, dan memperbaiki sifat fisiko-kimianya.

Kata kunci : isomerisasi, eugenol, isoeugenol, gelombang mikro

ABSTRACT. Edy Mulyono and Tatang Hidayat, 2006. **Isomerization eugenol to isoeugenol using microwave irradiation.** Eugenol is isomerized to its corresponding alkenyl alkoxy benzene, namely isoeugenol, wherein the double bond in the alkenyl group migrates to a position conjugated with the benzene ring. This process represents the catalytic reaction which require catalyst and heat. The aim of the research was to find out the concentration of rhodium chloride trihydrate ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) as catalyst and optimum time of isomerization in a microwave bath reactor. Design of the experiment used at the research was randomized factorial design (3×3) with factors, (A) concentration of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ catalyst with has three levels : $A_1 = 0.08\%$, $A_2 = 0.16\%$, and $A_3 = 0.24\%$, and (B) heating time in the microwave with has three levels : $B_1 = 10$ minutes, $B_2 = 15$ minutes, and $B_3 = 20$ minutes. The results showed that the optimal treatment combination was obtained at catalyst concentration of 0.24% and heating time 15 minutes. Purity of isoeugenol yielded was 91.27% which is composed of isomer *cis*-isoeugenol 18.03% and *trans*-isoeugenol 73.24% which represent ratio of isomer *cis* and *trans* $1 : 4.1$ (0.25). The amount of substance condensing at optimal treatment was 19.08% or similar to isoeugenol yielding 80.92% . The product still required to be purified to get the higher purity level of isomer *trans*-isoeugenol, and to improve the physico-chemical properties of the product.

Keywords: isomerization, eugenol, isoeugenol, microwave

PENDAHULUAN

Isoeugenol merupakan isomer dari senyawa eugenol yang memiliki sifat aromatis yang sangat kuat. Secara fisik, penampakan isoeugenol berupa cairan bening sampai kekuning-kuningan, agak encer, dan beraroma *floral* (Furia and Bellanca, 1975). Isoeugenol banyak digunakan sebagai bahan pewangi dalam produk parfum, perawatan kulit, deodoran, sabun, shampo, dan deterjen (Anonymous, 2005), sebagai antiseptik dan analgesik dalam produk obat-obatan, bahan baku pembuatan vanillin sintetis, serta stabiliser dan antioksidan dalam produk plastik dan karet (Sharma *et al.*, 2006).

Sebagian besar isoeugenol diperoleh melalui isomerisasi senyawa eugenol. Isolasi isoeugenol dari minyak atsiri atau ekstrak tanaman tidak efisien karena kandungan isoeugenol umumnya relatif rendah. Eugenol

merupakan komponen utama minyak cengkeh yang kandungannya dapat mencapai $70-95\%$ tergantung dari bahan baku yang digunakan (bunga, tangkai, dan daun). Dengan kandungan eugenol yang tinggi, minyak cengkeh merupakan sumber bahan baku isoeugenol yang potensial. Beberapa minyak atsiri lainnya telah diketahui mengandung eugenol namun dengan jumlah yang lebih rendah di antaranya kayu manis, basil, dan pala (Thompson *et al.*, 1989).

Isomerisasi isoeugenol dari eugenol minyak daun cengkeh selain dapat memperluas kegunaannya, juga dapat meningkatkan nilai tambah minyak daun cengkeh. Harga minyak daun cengkeh di pasar dunia relatif rendah yaitu US\$ 4,75 per kg, sedangkan harga eugenol yang merupakan isolat dari minyak daun cengkeh sekitar US\$ 7,80 per kg. Jika eugenol ditransformasi menjadi isoeugenol memiliki harga yang jauh lebih tinggi yaitu US\$ 10,80 per

kg (Anonymous, 1999). Kebutuhan dunia terhadap isoeugenol cukup besar, *International Fragrance Association* mencatat penggunaan isoeugenol di Eropa saja mencapai 25,6 ton setiap tahunnya (Anonymous, 2005).

Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol merupakan proses pergeseran ikatan rangkap yang terdapat pada gugus alkenil ke posisi konjugasi dengan ikatan rangkap pada cincin benzena (Gandihon, 1979). Proses ini merupakan reaksi katalitik yang memerlukan bantuan katalis dan panas. Pada tingkat komersial saat ini, proses isomerisasi eugenol menggunakan katalis basa kuat (NaOH dan KOH) dan pelarut (alkohol) dalam jumlah yang besar serta penggunaan suhu yang tinggi (140-190°C) dengan waktu reaksi yang lama (5-7 jam) (Cervený *et al.*, 1987; Moestafa *et al.*, 1990). Kelemahan proses isomerisasi yang digunakan pada tingkat komersial saat ini yaitu prosesnya relatif sulit karena campuran reaktan sangat kental dan efisiensi peralatan yang rendah karena katalis dan pelarut yang ditambahkan mencapai 1,5-2 kali substratnya (Cervený *et al.*, 1987), rendahnya tingkat konversi reaktan serta masalah buangan *effluent* berbahaya pasca reaksi (Sharma *et al.*, 2006). Penelitian Moestafa *et al.* (1990), menunjukkan bahwa tingkat konversi eugenol menjadi isoeugenol pada isomerisasi dengan katalis KOH maksimal mencapai 82,9 %. Kelemahan lainnya yaitu proses isomerisasi yang dilakukan pada suhu tinggi dengan waktu reaksi yang lama dapat menyebabkan terjadinya *overheating* yang mengakibatkan dekomposisi produk seperti terbentuknya polimer yang mengurangi rendemen hasil.

Penggunaan basa kuat sebagai katalis isomerisasi eugenol dapat digantikan oleh katalis dari golongan logam transisi. Beberapa jenis katalis logam transisi yang telah digunakan dalam isomerisasi eugenol, yaitu rhutenium (Gandihon, 1979; Sharma, *et al.*, 2006), serta rhodium (Givaudan, 1977; Cervený *et al.*, 1987). Penggunaan katalis ini dapat mengurangi beberapa kelemahan penggunaan katalis basa kuat karena jumlah katalis dan pelarut yang digunakan sangat rendah serta campuran reaktan tidak mengalami pengentalan sehingga prosesnya lebih mudah. Katalis rhodium memiliki keunggulan dibandingkan katalis logam transisi lainnya dimana untuk mendapatkan tingkat konversi eugenol yang setara jumlah katalis yang digunakan lebih rendah (Givaudan 1977).

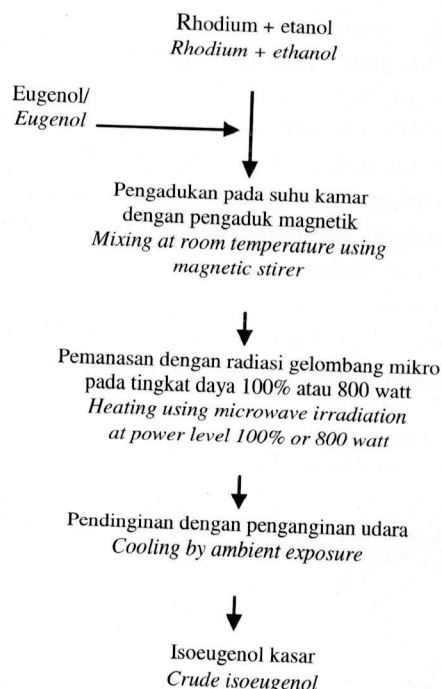
Sejalan dengan keberhasilan pengembangan instrumentasi secara komersial, pemanfaatan radiasi gelombang mikro dalam sintesis kimia organik juga semakin meningkat termasuk di dalam sintesis kimia dengan isomerisasi. Pemanfaatan radiasi gelombang mikro untuk isomerisasi eugenol telah dilakukan dengan menggunakan katalis KOH (Baby, 1997) dan NaOH (Loupy dan Thach, 1993). Penggunaan radiasi gelombang mikro tersebut

ternyata menghasilkan waktu proses yang sangat singkat, yaitu 3,1-5,0 kali lebih cepat dibandingkan dengan cara konvensional. Menurut Perreux dan Loupy (2001), percepatan reaksi kimia dengan radiasi gelombang mikro merupakan interaksi antara gelombang dan bahan. Efek termal (pemanasan dielektrikum) dihasilkan oleh polarisasi dipol sebagai interaksi dipol-dipol antara molekul polar dengan medan magnet elektromagnetik.

Penggunaan katalis rhodium dalam isomerisasi eugenol dengan panas konvensional telah banyak dilakukan. Untuk meningkatkan efisiensi proses isomerisasi eugenol, diantaranya dapat dilakukan dengan menggunakan katalis rhodium dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi katalis rhodium klorida trihidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dan lama pemanasan yang optimal pada isomerisasi eugenol dengan menggunakan radiasi gelombang mikro.

BAHATAN METODE

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian Bogor pada bulan Maret sampai Juni 2006. Bahan baku yang digunakan berupa eugenol kasar (diisolasi dari



Gambar 1. Diagram alir pembuatan isoeugenol menggunakan radiasi gelombang mikro dan katalis rhodium
Figure 1. Flow chart of isoeugenol production using microwave irradiation and rhodium catalyst

minyak daun cengkeh) yang belum dimurnikan. Bahan kimia yang digunakan untuk proses isomerisasi yaitu rhodium triklorida trihidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dan etanol p.a. dari Merck.

Peralatan yang digunakan untuk proses isomerisasi yaitu oven gelombang mikro merk Sharp R-248 J dengan frekuensi 2450 MHz dan daya keluaran 800 W. Peralatan analisis meliputi timbangan analitik merk Precisa, piknometer 10 ml, refraktometer Abbe digital, dan kromatografi gas merk Hitachi 263-50.

Proses isomerisasi eugenol yang digunakan merupakan modifikasi metode Cerveny *et al.* (1987) serta Thach dan Strauss (2000). Katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi bervariasi sesuai perlakuan (% b/b terhadap berat eugenol) dilarutkan dalam etanol pro analisis di dalam gelas piala volume 150 ml. Eugenol (25 g) dimasukkan ke dalam gelas piala tersebut, kemudian campuran diaduk pada suhu kamar dengan pengaduk magnetik. Campuran selanjutnya dipanaskan dengan radiasi gelombang mikro pada tingkat daya (*power level*) 100% atau 800 watt dengan lama pemanasan sesuai perlakuan. Produk isoeugenol yang dihasilkan kemudian didinginkan, dan dianalisis sifat fisiko-kimia serta kemurniannya. Diagram proses pembuatan isoeugenol menggunakan radiasi gelombang mikro dengan menggunakan katalis rhodium disajikan pada Gambar 1.

Perlakuan yang diuji pada isomerisasi eugenol dengan katalis rhodium dan radiasi gelombang mikro terdiri atas dua faktor, yaitu : 1) konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) dengan tiga taraf : $A_1 = 0,08\%$, $A_2 = 0,16\%$, dan $A_3 = 0,24\%$, dan 2) lama pemanasan dengan radiasi gelombang mikro (B) dengan tiga taraf : $B_1 = 10$ menit, $B_2 = 15$ menit, dan $B_3 = 20$ menit. Rancangan percobaan yang digunakan adalah Rancangan Acak Lengkap (RAL) pola faktorial (3×3) dengan 3 kali ulangan.

Pengamatan yang dilakukan terhadap eugenol sebagai bahan baku meliputi sifat fisiko-kimia (bobot jenis, indeks bias, dan kelarutan dalam etanol 50%), dan analisis

komponen kimianya dengan kromatografi gas. Pengamatan terhadap isoeugenol yang dihasilkan meliputi sifat fisiko-kimia (bobot jenis, indeks bias, dan kelarutan dalam etanol 50%), dan analisis dengan kromatografi gas untuk mengetahui persentase konversi eugenol serta kemurnian isoeugenol yang dihasilkan. Analisis dengan kromatografi gas menggunakan kolom OV₁₇ (panjang 3 m dan diameter 1/8 inch), dengan zat padat pendukung chromosorb, suhu kolom 150-180°C dengan kenaikan 1°C/5 menit, gas pembawa N_2 dengan kecepatan 50 ml/menit, dan detektor FID suhu 250°C.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat fisiko-kimia eugenol

Sifat fisiko-kimia eugenol sebagai bahan baku disajikan pada Tabel 1. Eugenol yang digunakan tidak sepenuhnya memenuhi standar *Essential Oil Association* (EOA, 1970). Perbedaan ini disebabkan oleh bahan baku yang masih berupa eugenol kasar dengan kemurnian 96,11%. Eugenol masih mengandung senyawa lain sebesar $\pm 4\%$. Dari kromatogram eugenol (Gambar 2), komponen pengotor terbesar diduga beta-kariofilen. Karakterisasi bahan baku dilakukan untuk mengetahui perubahan yang terjadi setelah isomerisasi eugenol. Sifat fisiko-kimia eugenol juga dapat mempengaruhi proses isomerisasi yang dilakukan (Moestafa *et al.*, 1990).

Kemurnian isoeugenol

Banyaknya isoeugenol yang terkandung dalam produk isomerisasi dinyatakan dengan kemurnian isoeugenol. Tingkat kemurnian isoeugenol yang semakin tinggi

Tabel 2. Kemurnian isoeugenol pada isomerisasi eugenol dengan katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro

Table 2. Isoeugenol purity resulted from eugenol isomerization using $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst and microwave reactor as heater

Perlakuan Treatment	Kemurnian isoeugenol (%) Purity of isoeugenol (%)
Konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% b/b) Concentration of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% w/w)	
0,08	77,56 a
0,16	88,00 b
0,24	90,37 c
Lama pemanasan (menit) Heating time (minute)	
10	83,32 a
15	86,37 b
20	86,23 b

Keterangan/Remarks:

Angka yang diikuti huruf yang sama pada setiap kolom tidak berbeda nyata menurut uji DMRT (*Duncan Multiple Range Test*) pada taraf 5% / Numbers followed by the same letter within a row were not significantly different as 5% by DMRT

Tabel 1. Sifat fisiko-kimia eugenol

Table 1. Physico-chemical characteristic of eugenol

Karakteristik Characteristic	Eugenol Eugenol	Standar EOA ^{*)} EOA Standard
• Bobot jenis (25°C)/ Specific gravity (25°C)	1,066	1,053 – 1,064
• Indeks bias (25°C)/ Refractive index (25°C)	1,5348	1,5403 – 1,5443
• Kelarutan dalam alkohol 50%	1 : 5	1 : 5 – 1 : 6
• Solubility in ethanol 50%		
• Kadar eugenol (%)/ Eugenol content (%)	96,11	min. 99 ^{**)}
• Kadar isoeugenol (%)/ Isoeugenol content (%)	0,23	–

Keterangan/Remarks:

^{*)} *Essential Oil Association* (1970); ^{**)} Indesso Aroma (2006)

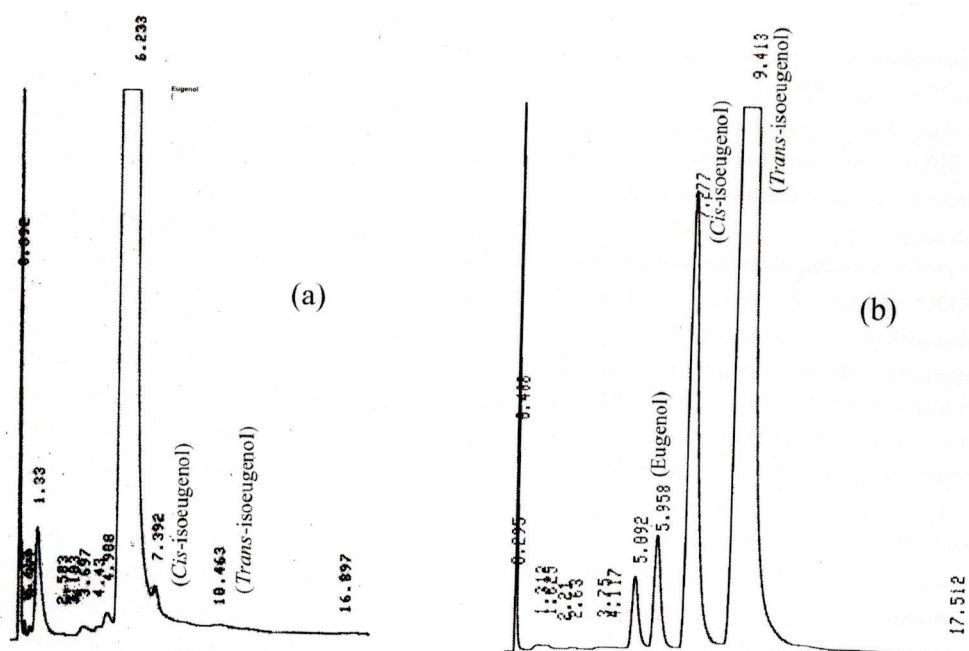
menunjukkan semakin tingginya tingkat keberhasilan reaksi isomerisasi eugenol. Kromatogram isoeugenol pada Gambar 2, menunjukkan bahwa produk isoeugenol terdiri atas dua isomer yaitu isomer *cis* dan *trans*. Banyaknya isoeugenol yang terkandung dalam produk isomerisasi merupakan penjumlahan kedua isomer tersebut.

Hasil analisis sidik ragam menunjukkan tidak adanya pengaruh interaksi yang nyata antara konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan lama pemanasan radiasi gelombang mikro terhadap kemurnian isoeugenol. Namun demikian, kedua faktor perlakuan yang diuji masing-masing memberikan pengaruh yang nyata terhadap kemurnian isoeugenol (Tabel 2).

Kemurnian isoeugenol meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi katalis yang digunakan. Kemurnian isoeugenol tertinggi (90,37%) dicapai pada perlakuan konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebesar 0,24 %, yang nyata perbedaannya dibandingkan dengan konsentrasi 0,08% dan 0,16% (Tabel 2). Menurut Sastrohamidjojo (2001), katalis merupakan zat yang dapat menurunkan energi aktivasi reaksi tanpa dirinya mengalami perubahan kimia secara permanen. Reaksi yang memiliki energi aktivasi yang rendah umumnya dapat berjalan lebih cepat dengan jumlah produk yang dihasilkan lebih banyak (Fessenden dan Fessenden, 1982). Berdasarkan hal tersebut,

meningkatnya kemurnian isoeugenol yang dihasilkan diduga berkaitan dengan semakin menurunnya energi aktivasi ketika konsentrasi katalis yang digunakan lebih tinggi. Kondisi ini akan menyebabkan reaksi isomerisasi berjalan lebih mudah dan produk isoeugenol yang dapat dibentuk lebih banyak.

Kemurnian isoeugenol meningkat secara nyata dengan semakin lamanya waktu pemanasan sampai dengan 15 menit, namun perpanjangan waktu pemanasan dari 15 menit sampai 20 menit tidak meningkatkan kemurnian isoeugenol secara nyata dan bahkan terjadi sedikit penurunan (Tabel 2). Hal ini menunjukkan bahwa waktu pemanasan dengan radiasi gelombang mikro selama 15 menit merupakan titik puncak pembentukan produk isoeugenol. Cerveny *et al.* (1987), melaporkan bahwa semakin lama waktu pemanasan pada reaksi isomerisasi eugenol maka produk isoeugenol yang terbentuk semakin banyak, akan tetapi waktu pemanasan akan mencapai optimal pada waktu pemanasan tertentu. Waktu pemanasan yang diperlukan pada isomerisasi dengan radiasi gelombang mikro jauh lebih singkat dibandingkan dengan waktu pemanasan secara konvensional. Hasil penelitian Cerveny *et al.* (1987), menunjukkan bahwa isomerisasi eugenol yang menggunakan katalis RhCl_3 anhidrat dengan pemanasan konvensional membutuhkan waktu selama 5-7 jam pada suhu 143°C .



Gambar 2. Kromatogram eugenol (a) dan produk isoeugenol hasil reaksi isomerisasi (b)

Figure 2. Chromatogram eugenol (a) and isoeugenol produced from isomerization process (b)

Tabel 3. Komposisi produk isoeugenol pada isomerisasi eugenol dengan katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro
 Table 3. Composition of isoeugenol resulted from eugenol isomerization using $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst and microwave reactor as heater

Perlakuan <i>Treatment</i>	Isomer/ <i>Isomer</i>		Rasio/ <i>Ratio</i>
	cis- (%)	trans- (%)	cis- : trans-
	<i>cis- (%)</i>	<i>trans- (%)</i>	<i>cis- : trans-</i>
Konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%) b/b) <i>Concentration of RhCl₃·3H₂O (%) w/w</i>			
0,08	17,75 a	59,80 a	(1 : 3,37) 0,30 a
0,16	18,58 b	69,42 b	(1 : 3,74) 0,27 b
0,24	18,57 b	71,80 c	(1 : 3,82) 0,26 b
Lama pemanasan (menit) <i>Heating time (minute)</i>			
10	18,44 a	64,88 a	(1 : 3,46) 0,29 a
15	18,05 a	68,33 b	(1 : 3,79) 0,26 b
20	18,42 a	67,82 b	(1 : 3,68) 0,27 ab

Keterangan/Remarks:

Angka yang diikuti huruf yang sama pada setiap kolom tidak berbeda nyata menurut uji DMRT (Duncan Multiple Range Test) pada taraf 5%
 Numbers followed by the same letter within a row were not significantly different as 5% by DMRT

Kromatogram produk isoeugenol yang dihasilkan dari perlakuan dengan tingkat kemurnian isoeugenol tertinggi (konsentrasi 0,24% dengan lama pemanasan 15 menit) dibandingkan dengan kromatogram eugenol bahan baku disajikan pada Gambar 2. Kromatogram ini menunjukkan kandungan eugenol menurun dari rata-rata 96,11% dalam bahan baku menjadi rata-rata 4,50% dalam produk isomerisasi, sedangkan isoeugenol meningkat dari rata-rata 0,23% dalam bahan baku menjadi rata-rata 91,27% (bentuk *cis* dan *trans* isoeugenol) dalam produk isomerisasi. Hasil ini menunjukkan bahwa proses isomerisasi telah berjalan dengan baik dimana eugenol yang telah terkonversi menjadi isoeugenol mencapai 94,73%.

Kemurnian isoeugenol tertinggi yang dapat dicapai, yaitu sebesar 91,27% sudah lebih tinggi dibandingkan dengan kemurnian yang dicapai pada isomerisasi dengan radiasi gelombang mikro yang menggunakan katalis basa kuat. Thach dan Strauss (2000), mendapatkan kemurnian isoeugenol 73% dengan menggunakan katalis NaOH, sedangkan Baby (1997) mendapatkan kemurnian 87% dengan katalis KOH. Namun demikian, kemurnian isoeugenol yang dihasilkan tersebut masih lebih rendah dibandingkan dengan persyaratan isoeugenol komersial. Spesifikasi isoeugenol menurut PT. Indesso Aroma terdapat dua jenis, yaitu spesifikasi S-915 yang mensyaratkan kemurnian isoeugenol minimal 95%, dan spesifikasi HT-914 yang mensyaratkan kemurnian isoeugenol minimal 99% (Indesso, 2006). Persyaratan kemurnian isoeugenol tersebut dapat dicapai dengan proses pemurnian produk isomerisasi yang dihasilkan, di antaranya dengan menggunakan cara destilasi bertingkat. Menurut Andrieux *et al.* (1977), pemurnian isoeugenol dengan destilasi bertingkat dapat dilakukan pada suhu 140-142°C dengan tekanan vakum 15 mmHg.

Komposisi produk isoeugenol

Isoeugenol komersial menghendaki komposisi isoeugenol yang mengandung isomer *trans* lebih tinggi karena isomer ini memiliki peranan yang sangat penting untuk berbagai macam aplikasi (Sharma *et al.*, 2006). Isomer *cis* memiliki toksisitas dan aroma yang kurang menyenangkan sehingga penggunaannya relatif dibatasi. Persyaratan kandungan *trans* isoeugenol dalam produk komersial menurut spesifikasi S-915 berkisar 91,0-93,0%, sedangkan menurut spesifikasi HT-914 minimal 95,0% (Indesso, 2006).

Hasil analisis sidik ragam (Tabel 3) menunjukkan bahwa kedua faktor perlakuan yang diuji (konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan lama pemanasan) berpengaruh nyata baik terhadap kandungan isomer *cis* dan *trans* isoeugenol maupun terhadap rasio *cis* dan *trans* dalam produk isomerisasi. Interaksi kedua faktor perlakuan yang diuji tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap ketiga parameter tersebut.

Meningkatnya konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sampai dengan 0,16% dapat menurunkan rasio *cis* dan *trans* secara nyata, namun pada konsentrasi katalis yang lebih tinggi (0,24%) penurunan rasio tersebut tidak nyata. Nilai rasio *cis* dan *trans* yang semakin rendah menunjukkan semakin banyaknya isomer *trans* yang dibentuk dalam produk isomerisasi. Pada Tabel 3, menunjukkan bahwa menurunnya rasio *cis* dan *trans* sejalan dengan semakin meningkatnya isomer *trans*. Isomer *trans* yang dihasilkan nyata peningkatannya pada ketiga taraf konsentrasi katalis yang diuji. Peningkatan isomer *trans* tersebut diduga disebabkan oleh sebagian isomer *cis* terkonversi menjadi *trans* selama reaksi isomerisasi, yang menyebabkan isomer *cis* yang terbentuk lebih rendah dari isomer *trans*. Terjadinya konversi isomer *cis* menjadi *trans* disebabkan oleh sifat isomer *cis* yang kurang stabil dibandingkan

Tabel 4. Sifat fisiko-kimia isoeugenol hasil isomerisasi eugenol dengan katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro
 Table 4. The physico-chemical properties of isoeugenol resulted from eugenol isomerization using $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst and a microwave reactor as heater

Perlakuan Treatment	Bobot jenis (25/25) $^{\circ}\text{C}$ Spec. gravity (25/25) $^{\circ}\text{C}$	Indeks bias (25 $^{\circ}\text{C}$) Refractive index (25 $^{\circ}\text{C}$)	Kelarutan dalam etanol 50% Solubility in 50% ethanol
Konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% b/b) Concentration of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% w/w)			
0,08	1,0958 a	1,5703 a	1 : 5
0,16	1,1043 b	1,5721 a	1 : 5
0,24	1,1074 b	1,5733 a	1 : 5
Lama pemanasan (menit) Heating time (minute)			
10	1,0985 a	1,5688 a	1 : 5
15	1,1037 b	1,5733 a	1 : 5
20	1,1054 b	1,5736 a	1 : 5

Keterangan/Remarks:

Angka yang diikuti huruf yang sama pada setiap kolom tidak berbeda nyata menurut uji DMRT (Duncan Multiple Range Test) pada taraf 5%/
 Numbers followed by the same letter within a row were not significantly different as 5% by DMRT

isomer *trans* (Andrieux *et al.*, 1977; Sharma *et al.*, 2006). Menurut Andrieux *et al.* (1977), isomer *cis* relatif sensitif terhadap jumlah (konsentrasi) katalis dan suhu reaksi isomerisasi. Penggunaan katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ menghasilkan rasio *cis* dan *trans* yang lebih baik dibandingkan dengan katalis KOH. Hasil penelitian Baby (1997), menunjukkan bahwa isomerisasi eugenol dengan katalis KOH dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro menghasilkan rasio *cis* dan *trans*, 3,85 (1 : 2,3) sehingga isomer *trans* yang terbentuk lebih rendah dibandingkan dengan *cis*.

Pada Tabel 3, rasio *cis* dan *trans* dalam produk isoeugenol menurun secara nyata dengan semakin lamanya waktu pemanasan sampai 15 menit. Perpanjangan waktu pemanasan sampai 20 menit tidak dapat menurunkan nilai rasio kedua isomer tersebut, karena pembentukan isomer *trans* tidak meningkat dengan bertambahnya waktu pemanasan dari 15 sampai 20 menit. Isomer *trans* yang dapat dibentuk hanya meningkat secara nyata sampai pemanasan selama 15 menit. Penelitian kinetika reaksi isomerisasi eugenol dengan pemanasan konvensional menunjukkan bahwa pembentukan isomer *trans* cenderung lebih banyak terjadi pada awal reaksi, kemudian sejalan dengan bertambahnya waktu reaksi pembentukan isomer *cis* meningkat, namun ketika konsentrasi reaktan (eugenol) menurun isomer *cis* akan terkonversi menjadi *trans* (Sharma *et al.*, 2006). Namun demikian, sulit untuk mengkonversi seluruh isomer *cis* menjadi *trans* sehingga konversi kedua isomer tersebut memiliki nilai maksimalnya. Pada penelitian ini, diduga konversi isomer *cis* menjadi *trans* mencapai maksimal setelah reaksi berjalan selama 10 menit, yang ditunjukkan dengan tidak terjadinya perubahan isomer *cis* yang nyata pada selang waktu pemanasan 10-20 menit (Tabel 3).

Penggunaan konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebesar 0,24% dengan lama pemanasan 15 menit dapat menghasilkan komposisi produk isoeugenol terbaik mengingat kandungan *trans* isoeugenol yang dihasilkan tertinggi (73,24%) dengan *cis* isoeugenol 18,03% atau perbandingan isomer *cis* dan *trans* 1 : 4,1 (0,25). Namun demikian, kandungan isomer *trans* yang dihasilkan masih lebih rendah dari persyaratan isoeugenol komersial baik menurut spesifikasi S-915, maupun spesifikasi HT-914 (Indesso, 2006). Kandungan *trans* isoeugenol dalam produk isomerisasi dapat ditingkatkan pada saat proses pemurnian menggunakan cara destilasi bertingkat. Komponen *cis* dan *trans* isoeugenol memiliki titik didih yang relatif berbeda yaitu masing-masing 133 $^{\circ}\text{C}$ dan 140 $^{\circ}\text{C}$ (pada tekanan 15 mmHg), sehingga dengan proses destilasi bertingkat kedua komponen tersebut dapat dipisahkan.

Sifat fisiko-kimia isoeugenol

Sifat fisiko-kimia produk isoeugenol yang dipersyaratkan dalam spesifikasi eugenol S-915 dan HT-914 yaitu bobot jenis, indeks bias, dan kelarutan dalam alkohol 50%. Persyaratan bobot jenis (25/25) $^{\circ}\text{C}$ dan kelarutan dalam alkohol 50% dalam spesifikasi isoeugenol S-915 dan HT-914 sama, yaitu masing-masing 1,079–1,085 dan 1 : 5. Persyaratan indeks bias (20 $^{\circ}\text{C}$) pada kedua spesifikasi tersebut berbeda masing-masing 1,576–1,579 untuk spesifikasi S-915 dan 1,575–1,580 untuk spesifikasi HT-914 (Indesso, 2006).

Hasil analisis sidik ragam menunjukkan bahwa kedua faktor perlakuan yang diuji (konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan lama pemanasan) hanya berpengaruh nyata terhadap bobot jenis isoeugenol, sedangkan terhadap indeks bias

dan kelarutan dalam alkohol 50% tidak berpengaruh nyata (Tabel 4). Interaksi kedua faktor perlakuan yang diuji tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap ketiga parameter tersebut.

Bobot jenis isoeugenol yang dihasilkan meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan sampai konsentrasi 0,16%. Penggunaan konsentrasi katalis yang lebih tinggi (0,24%) tidak meningkatkan bobot jenis secara nyata. Demikian pula, lama pemanasan meningkatkan bobot jenis isoeugenol sampai pemanasan selama 15 menit, kemudian pada pemanasan yang lebih lama (20 menit) bobot jenis tidak meningkat secara nyata. Peningkatan nilai bobot jenis tersebut sejalan dengan terbentuknya isoeugenol yang semakin banyak seperti disajikan pada Tabel 2, yang diikuti oleh menurunnya kandungan eugenol dalam produk isomerisasi yang berkisar antara 4,50-21,97. Diketahui bahwa isoeugenol memiliki bobot jenis yang lebih tinggi dibandingkan dengan eugenol (Guenther, 1990), sehingga meningkatnya kandungan isoeugenol akan meningkatkan bobot jenis. Bobot jenis isoeugenol yang dihasilkan lebih besar dibandingkan dengan persyaratan dalam S-915 dan HT-914. Hal ini dapat dipahami karena produk isomerisasi ini masih berupa isoeugenol kasar yang belum mengalami proses pemurnian. Produk isoeugenol masih mengandung komponen pengotor lainnya selain eugenol, karena teramati adanya endapan kental pada bagian bawah produk yang diduga memiliki bobot jenis yang tinggi. Komponen tersebut diduga produk polimer yang terbentuk melalui polimerisasi termal ketika pemanasan berlangsung. Givaudan (1977), mencatat terbentuknya produk polimer pada isomerisasi eugenol dengan pemanasan konvensional yang mencapai 6-9%.

Peningkatan konsentrasi katalis dan lama pemanasan tidak meningkatkan indeks bias secara nyata (Tabel 4). Indeks bias yang dihasilkan lebih rendah dari pada persyaratan S-915 dan HT-914. Nilai indeks bias terkait pula dengan komponen yang terkandung dalam isoeugenol. Dari kromatogram pada Gambar 2, terlihat bahwa komponen pengotor isoeugenol terbesar yaitu senyawa eugenol. Eugenol memiliki indeks bias yang jauh lebih rendah (Tabel 1) dibandingkan dengan isoeugenol (Tabel 4) sehingga adanya eugenol akan menurunkan indeks bias isoeugenol.

Pada Tabel 4, terlihat peningkatan konsentrasi katalis dan lama pemanasan tidak mempengaruhi kelarutan isoeugenol dalam etanol 50%. Kelarutan isoeugenol memenuhi persyaratan dari S-915 dan HT-914. Kelarutan isoeugenol dalam etanol 50% dipengaruhi komponen yang terkandung dalam isoeugenol. Eugenol yang merupakan komponen pengotor terbesar merupakan senyawa yang

cukup polar sehingga dapat larut dalam pelarut polar seperti etanol. Menurut Fessenden dan Fessenden (1982), terdapat kecenderungan kuat bagi senyawa non polar untuk larut ke dalam pelarut non polar dan bagi senyawa polar atau ion untuk larut ke dalam pelarut polar. Persyaratan sifat fisiko-kimia isoeugenol diinginkan dapat dicapai dengan melakukan pemurnian terhadap isoeugenol kasar yang dihasilkan untuk meningkatkan kandungan isoeugenol dan mengurangi komponen pengotornya.

Jumlah bahan menguap

Jumlah bahan yang menguap selama reaksi isomerisasi akan berkaitan dengan rendemen isoeugenol yang dihasilkan. Rendemen isoeugenol akan semakin rendah dengan semakin banyaknya jumlah bahan yang menguap. Hasil analisis sidik ragam menunjukkan bahwa perlakuan konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan lama pemanasan berpengaruh nyata terhadap jumlah bahan yang menguap, sedangkan interaksi kedua faktor perlakuan tersebut tidak berpengaruh nyata.

Pada Tabel 5, terlihat jumlah bahan yang menguap selama reaksi isomerisasi meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan, dan nyata perbedaannya pada ketiga taraf konsentrasi yang diuji. Penggunaan katalis berhubungan dengan energi aktivasi, yaitu energi minimum yang diperlukan untuk memulai suatu reaksi. Menambahkan katalis memberikan perubahan yang berarti pada energi aktivasi,

Tabel 5. Jumlah bahan menguap pada isomerisasi eugenol dengan katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro

Table 5. The amount of volatile matter during eugenol isomerization using $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst and a microwave reactor as heater

Perlakuan <i>Treatment</i>	Jumlah bahan menguap (%) <i>The amount of volatile matter (%)</i>
Konsentrasi $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% b/b) <i>Concentration of $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (% w/w)</i>	
0,08	14,02 a
0,16	16,26 b
0,24	18,16 c
Lama pemanasan (menit) <i>Heating time (minute)</i>	
10	12,13 a
15	16,30 b
20	20,02 c

Keterangan/Remarks:

Angka yang diikuti huruf yang sama pada setiap kolom tidak berbeda nyata dengan uji Duncan pada taraf 5%/Numbers followed by the same letter within a row were not significantly different as 5% by DMRT

dan umumnya peningkatan jumlah katalis akan meningkatkan laju reaksi. Peningkatan laju reaksi diduga akibat tumbukan antara molekul reaktan yang semakin intensif yang menghasilkan panas. Panas inilah yang menyebabkan penguapan reaktan menjadi semakin tinggi.

Jumlah bahan yang menguap selama reaksi isomerisasi juga meningkat dengan semakin lamanya waktu pemanasan, dan nyata perbedaannya pada ketiga taraf yang diuji. Meningkatnya jumlah bahan menguap tersebut disebabkan oleh meningkatnya suhu reaktan dengan semakin lamanya waktu pemanasan karena penyerapan energi gelombang mikro oleh reaktan yang semakin besar. Kenaikan suhu reaktan menyebabkan pergerakan molekul lebih cepat dan tumbukan antara molekul reaktan lebih intensif sehingga kecepatan menguap semakin besar.

Jumlah bahan menguap pada perlakuan yang menghasilkan kemurnian isoeugenol tertinggi (konsentrasi katalis 0,24% dengan lama pemanasan 15 menit) mencapai 19,08%. Jumlah bahan menguap ini cukup tinggi yang mengakibatkan rendemen isoeugenol yang dihasilkan hanya 80,92%. Untuk mengurangi jumlah bahan yang menguap maka oven gelombang mikro yang digunakan perlu dimodifikasi. Modifikasi yang dapat dilakukan adalah dengan melengkapi oven gelombang mikro dengan pendingin refluks sehingga reaktan yang menguap dapat dikondensasi kembali sehingga reaktan tidak hilang.

KESIMPULAN

1. Proses isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan menggunakan radiasi gelombang mikro yang optimal dicapai pada konsentrasi katalis $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sebesar 0,24% dengan lama pemanasan 15 menit. Kemurnian isoeugenol yang dihasilkan mencapai 91,27% dengan komposisi isomer *cis* isoeugenol 18,03% dan *trans* isoeugenol 73,24% atau rasio isomer *cis* dan *trans* 1 : 4,1 (0,25). Jumlah bahan yang menguap pada perlakuan tersebut diatas mencapai 19,08% atau sejalan dengan rendemen produk isoeugenol 80,92%.
2. Produk yang dihasilkan masih perlu dimurnikan untuk mendapatkan kemurnian dan isomer *trans* isoeugenol yang lebih tinggi, dan memperbaiki sifat fisiko-kimianya (bobot jenis dan indeks bias). Perlu modifikasi oven gelombang mikro untuk mengurangi jumlah bahan menguap dan meningkatkan rendemen isoeugenol.

DAFTAR PUSTAKA

- Andrieux, J., H. Derex, R. Barton, and H. Patin. 1977. Rhodium-catalysed isomerisation of some unsaturated organic substrates. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 359-363.
- Anonymous. 2005. Isoeugenol (4-Hydroxy-3-methoxy-1-propen-1-yl benzene). CAS 97-54-1. HERA Risk Assessment of Isoeugenol. [http://www.heraproject.com].
- Anonymous. 1999. Indonesian essential oil and aromatic chemicals. Market News Letter. George Uhe Company. Inc. New Jersey.
- Baby, C. 1997. Microwave isomerization of safrole and eugenol. *Synthetic Communications* 27 (24): 4335-4340.
- Cervený, L., A. Krejčíková, A. Marhoul, and V. Ruzicka. 1987. Isomerization of eugenol to isoeugenol. *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (2) : 471 - 476.
- EOA. 1970. Specifications and Standards. Scientific Section EOA of USA Inc., New York.
- Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden. 1982. Kimia Organik. Jilid 1. Ed. Ketiga. diterjemahkan oleh Pudjaatmaka, A.H. Erlangga. Jakarta.
- Gandihon, P. F. 1979. Process for the isomerization of aromatic alkenyl compounds. US Patent 4.138.411. [http://www.crowid.org/archive/rhodium.pdf].
- Furia, T.E. and N. Bellanca. 1975. Fenarolies handbook of flavour ingredients. Vol. II. Second Ed., CRC Press Inc., Cleveland.
- Givaudan, L. 1977. Process for the preparation of isoeugenol. Patent Specification 1.489.451. The Patent Office. London. [http://v3.espacenet.com].
- Guenther, E. 1990. Minyak Atsiri. Jilid 4. Diterjemahkan. Oleh Ketaren, S. UI Press. Jakarta.
- Indesso. 2006. Eugenol and Isoeugenol Spesification. Indesso Aroma. Jakarta.
- Loupy, A. and L.N. Thach. 1993. Base-catalysed isomerization of eugenol: Solvent-free conditions and microwave activation. *Synthetic Communications* 23(18), 2571-2577.
- Moestafa, A., P. Wasposito, dan S.P. Sitorus. 1990. Pengaruh suhu, lama pemanasan, dan konsentrasi kalium hidroksida terhadap proses transformasi eugenol menjadi isoeugenol asal minyak daun cengkeh. *Warta IHP*. 7 (2) : 1 - 7.
- Perreux, L. and A. Loupy. 2001. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic consideration. *Tetrahedron* 57, 9199-9223.
- Sastrohamidjoyo. 2001. Kimia dasar. Gajah Mada University. Yogyakarta.
- Sharma, S.K., V.K. Srivastava, and R.V. Jasra. 2006. Selective double bond isomerization of allyl phenyl ethers catalyzed by ruthenium metal complexes. *J. of Molecular Catalysis* 245 : 200 - 209.
- Thach, L. N. and C. R. Strauss. 2000. Isomerization of eugenol in a microwave batch reactor. *Journal chemicals* 38:76.
- Thompson, D., K. Norbeck, L.I. Olsson, D.C. Teodosiu, J.V.D. ZeeII, and P. Moldeus. 1989. Peroxidase-catalyzed oxidation of eugenol: Formation of a cytotoxic metabolite. *The Journal of Biological Chemistry*, 264 (2) : 1016-1021.