

OPTIMASI KONDISI ISOMERISASI EUGENOL DARI MINYAK DAUN CENGKEH MENGGUNAKAN METODE PERMUKAAN RESPON

Edy Mulyono¹, Ani Suryani², Djumali Mangunwidjaja², Dwi Setyaningsih²

¹Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian, Bogor

Jl. Tentara Pelajar 12 A Bogor

²Departemen Teknologi Industri Pertanian Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor,

Kampus IPB Darmaga,

e-mail :bb_pascapanen@litbang.deptan.go.id

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. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi proses optimum proses isomerisasi eugenol dari minyak daun cengkeh. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah rancangan percobaan dan analisis deskriptif. Hasil analisis ragam pada tahap isomerisasi isoeugenol menunjukkan konsentrasi katalis rhodium trichloride trihydrate dengan waktu pemanasan berpengaruh nyata terhadap kadar produk (isoeugenol, cis-isoeugenol dan trans-isoeugenol) dan jumlah bahan yang menguap. Hasil optimasi dengan menggunakan *response surface method* menunjukkan taraf faktor perlakuan berupa : 1.) konsentrasi katalis 0,16% dan 2.) waktu pemanasan selama 10 menit merupakan perlakuan yang memberikan respon yang optimal dengan nilai *desirability* (D) 0,691. Kombinasi perlakuan ini memberikan nilai respon pada kadar isoeugenol 86,25%, kadar cis-isoeugenol 18,73%, kadar trans-isoeugenol 67,54% dan jumlah bahan menguap 12,28%. Hasil analisis spektroskopi FTIR dan HNMR menunjukkan pita serapan adalah identik antara isoeugenol hasil isomerisasi dengan standar. Hasil analisis FTIR dari sampel isoeugenol menunjukkan pita serapan gugus OH pada angka gelombang 3498,87 cm^{-1} (std. 3496,94 cm^{-1}), pita serapan di angka gelombang 2846,93 cm^{-1} (std. 2846,93 cm^{-1}) menunjukkan adanya gugus OCH_3 , gugus C-C aril (cincin aromatis) pada angka gelombang 1598,99 cm^{-1} (std. 1598,99 cm^{-1}) dan gugus CH_3 pada angka gelombang 2935,66 cm^{-1} (std. 2935,66 cm^{-1}). Sedangkan hasil analisis dengan HNMR menunjukkan posisi pergeseran kimia (δ) gugus metil ($-\text{CH}_3$) sebagai identitas senyawa isoeugenol, yaitu sebesar 1,812 ppm (std. 1,814 ppm) berbentuk *doublet* untuk 3H dari $-\text{CH}_3$. Hasil identifikasi juga menunjukkan bahwa senyawa isoeugenol yang diperoleh lebih dominan dalam bentuk trans isoeugenol. Spektrum FTIR menunjukkan bahwa pita serapan trans-isoeugenol ($=\text{CH}$) yang berlokasi di angka gelombang 962,4 cm^{-1} sedangkan cis-isoeugenol terletak di angka gelombang 792,7 cm^{-1} . Sedangkan hasil spektrum HNMR untuk puncak H pada pergeseran kimia $\delta=6.1$ dan $\delta=5,95$ ppm.

Kata kunci: eugenol, isoeugenol, isomerisasi, metode permukaan respon, optimisasi

ABSTRACT. Edy Mulyono, Ani Suryani, Djumali Mangunwidjaja, and Dwi Setyaningsih. 2010. **Optimization of Eugenol Extraction from Clove Leaf Using Response Surface Methodology.** Eugenol is the main component of clove oil. Its content can reach 70-95% depending on the raw materials (flower, stem, and leaves) used for distillation. With a such high content of eugenol, clove oil is a potential source for synthesis of isoeugenol through isomerization process.. The purpose of this study was to determine the optimum process condition of eugenol isomerization process. The method used in this research is the experimental design and descriptive analysis. Results of analysis of variance showed that the concentration of catalyst rhodium trichloride trihydrate and heating time significantly affected the content of product (isoeugenol, cis-isoeugenol, trans-isoeugenol) and the amount of material evaporated. The result of optimization by using response surface method showed that level of treatment factors *i.e.* 1) Catalyst concentration of 0.16%, and 2) Heating time for 10 minutes, were treatments that provides the most optimal response to the *desirability* value (D) 0.691. These level of treatment factors gave the response value at isoeugenol content of 86.25%, cis-isoeugenol content of 18.73%, trans-isoeugenol content of 67.54%, and the amount of evaporated material 12.28%. The FTIR spectroscopic and HNMR. analysis showed characteristic absorption bands are identical between the isomerization and isoeugenol standards. The result of FTIR analysis of isoeugenol samples showed absorption band of OH group at 3498.87 cm^{-1} (std. 3496.94 cm^{-1}), absorption band at 2846,93 cm^{-1} (std. 2846.93 cm^{-1}) which indicates the group OCH_3 , C-C aryl group (aromatic ring) at 1598,99 cm^{-1} (std. 1598.99 cm^{-1}) and CH_3 group at 2935,66 cm^{-1} (std. 2935.66 cm^{-1}). While the results of the analysis with HNMR indicate the position of chemical shift (δ) of methyl group ($-\text{CH}_3$) as the identity of isoeugenol compound which is 1.812 ppm (std. 1.814 ppm) in the form of doublets for the 3H from $-\text{CH}_3$. The identification results also showed that the isoeugenol obtained was more dominant in the form of trans isoeugenol. FTIR spectra showed that the absorption band of trans-isoeugenol ($=\text{CH}$) was located at 962.4 cm^{-1} whereas the cis-isoeugenol was located at 792.7 cm^{-1} . While the results of HNMR spectrum for peak of H was located at ppm $\delta=6.1$ and $\delta=5.95$.

Keywords: eugenol, isoeugenol, isomerization, response surface methods, optimization

PENDAHULUAN

Isoeugenol merupakan isomer dari senyawa eugenol yang memiliki aroma khas sangat kuat. Secara fisik, isoeugenol berupa cairan bening sampai kekuning-kuningan, agak encer, dan beraroma floral¹. Isoeugenol banyak digunakan sebagai bahan pewangi dalam produk parfum, produk perawatan kulit, deodoran, sabun, shampo, dan deterjen², sebagai bahan antiseptik dan bahan analgesik dalam produk obat-obatan, bahan baku pembuatan vanillin sintetis, serta stabiliser dan antioksidan dalam produk plastik dan karet³.

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). Kandungan eugenol yang tinggi dari minyak cengkeh merupakan sumber bahan baku isoeugenol yang potensial. Beberapa minyak atsiri lainnya telah diketahui mengandung eugenol namun dengan jumlah yang lebih rendah diantaranya kayu manis, basil, dan pala⁴.

Proses pembuatan isoeugenol merupakan reaksi isomerisasi yang menggeser posisi ikatan rangkap pada grup alkenil (=C-C-) ke posisi konjugasi pada cincin bensen eugenol^{3,5}. 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)^{6,7}. 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 substratnya⁶, rendahnya tingkat konversi reaktan serta masalah buangan *effluent* berbahaya pasca reaksi³. Penelitian Moestafa *et al.*⁷, 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 konversi eugenol menjadi isoeugenol.

Untuk meningkatkan konversi eugenol menjadi isoeugenol, Chalk⁸ mencoba melakukan isomerisasi eugenol dengan jenis katalis dari logam transisi yaitu $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dilaporkan bahwa menggunakan $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disertai pemanasan pada rentang suhu 25-160°C dapat

dihasilkan isoeugenol dengan rendemen berkisar 90-98%. Seiring dengan itu Cerveny *et al.*⁶ melakukan proses isomerisasi eugenol dengan menggunakan perbandingan mol katalis rhodium triklorida dengan eugenol sebesar 5 mikromol : 10 milimol. Reaksi ini dilakukan dengan pemanasan *reflux* selama 7 jam pada suhu 143°C menghasilkan konversi isoeugenol sebesar 98%. Hal ini menunjukkan bahwa katalis senyawa kompleks Rhodium dapat digunakan dalam reaksi isomerisasi eugenol yang mampu menghasilkan isoeugenol dengan kadar yang lebih tinggi daripada isomerisasi dengan basa kuat. Reaksi isomerisasi yang dikatalisis oleh logam terdiri atas dua mekanisme. Pertama, memerlukan hidrogen eksternal, disebut dengan mekanisme eliminasi-adisi hidrida logam, sedangkan mekanisme yang kedua yaitu mekanisme δ -allyl kompleks. Walaupun penggunaan katalis logam transisi dapat menghasilkan konversi eugenol menjadi isoeugenol yang cukup tinggi, namun suhu dan waktu reaksi yang diperlukan masih tinggi dan lama. Baby⁹, dan Loupy dan Thach¹⁰, telah memanfaatkan radiasi gelombang mikro untuk isomerisasi eugenol telah dilakukan dengan menggunakan katalis KOH dan NaOH. Penggunaan radiasi gelombang mikro tersebut ternyata menghasilkan waktu proses yang sangat singkat, yaitu 3,1-5,0 kali lebih cepat dibandingkan dengan cara konvensional. Percepatan reaksi kimia dengan radiasi gelombang mikro merupakan interaksi antara gelombang dan bahan¹¹. Efek termal (pemanasan dielektrikum) dihasilkan oleh polarisasi dipol sebagai interaksi dipol-dipol antara molekul polar dengan medan magnet elektromagnetik. Karena interaksi antara gelombang mikro dengan bahan berlangsung dalam skala molekuler, maka dengan pemanfaatan gelombang mikro sebagai pembangkit panas, waktu reaksi akan berjalan lebih cepat.

Penggunaan katalis rhodium dalam isomerisasi eugenol dengan panas konvensional telah banyak dilakukan. Kombinasi penggunaan katalis rhodium dan pemanasan dengan radiasi gelombang mikro diharapkan dapat meningkatkan efisiensi proses isomerisasi eugenol yang lebih tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan konsentrasi katalis rhodium klorida trihidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dan lama pemanasan yang optimum pada isomerisasi eugenol dengan menggunakan radiasi gelombang mikro. Kondisi optimum dalam proses isomerisasi eugenol ditentukan dengan metode *Response Surface Methodology* (RSM). Dengan metode ini dapat diketahui bagaimana kombinasi kondisi proses yang cukup baik dapat menghasilkan produk yang efisien. RSM juga dapat digunakan untuk memperkirakan model dan persamaannya serta menentukan kondisi optimum dari model yang sesuai dan menganalisis nilai parameter kanoniknya¹².

BAHAN DAN METODE

Bahan baku yang digunakan berupa eugenol kasar 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. Bahan-bahan penunjang yang digunakan yaitu isoeugenol (kadar 99%) dari PT. Indesso Jakarta sebagai standar, etanol 50% untuk analisis, dan aquades.

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 hasil modifikasi metode Kumiawan¹³, Cerveny *et al.*,⁶ dan Chalk⁸. 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 kadarnya.

Pengamatan yang dilakukan terhadap eugenol sebagai bahan baku meliputi sifat fisiko-kimia (bobot jenis, indeks bias, kelarutan dalam alkohol, kadar eugenol dan isoeugenol), dan analisis komponen kimianya dengan kromatografi gas. Pengamatan terhadap isoeugenol yang dihasilkan meliputi jumlah bahan yang menguap, sifat fisiko-kimia (bobot jenis, indeks bias, dan kelarutan dalam etanol 50%), dan analisis dengan kromatografi gas untuk mengetahui persentase konversi eugenol menjadi isoeugenol. 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 N₂ dengan kecepatan 50 ml/menit, dan detektor FID suhu 250°C.

Optimasi proses isomerisasi selanjutnya dilakukan dengan menggunakan RSM. Jenis rancangan yang dipilih adalah *historical data*. Rancangan ini digunakan untuk melakukan optimasi terhadap data – data proses yang diperoleh dari disain rancangan penelitian sebelumnya yang semula tidak menggunakan rancangan optimasi proses¹⁴. Rancangan tersebut memiliki fleksibilitas yang baik untuk optimasi proses yang berasal dari rancangan percobaan faktorial biasa, seperti RAK dan RAL.

Optimasi dilakukan terhadap dua faktor bebas yang dicobakan, yaitu: 1.) konsentrasi katalis, X₁ (0,08%; 0,16% dan 0,24%) dan 2.) lama pemanasan, X₂ (10; 15 dan 20 menit). Variabel respon (y) yang diamati adalah kadar isoeugenol, kadar *cis*-isoeugenol, dan kadar *trans*-isoeugenol. Jumlah satuan percobaan terdiri dari 27 unit percobaan. Pengolahan data dilakukan dengan perangkat lunak Design Expert 7.16¹⁵. Pada dasarnya RSM serupa dengan analisis regresi yang menggunakan prosedur pendugaan parameter fungsi respon berdasarkan metode kuadrat terkecil (*least square method*) dan dikembangkan dengan teknik matematika guna menentukan titik-titik optimum supaya dapat ditentukan respon yang optimum (maksimum atau minimum)¹⁶. Perkiraan model persamaan yang diperoleh diharapkan mendekati ketepatan dengan uji simpangan dari model (*lack of fit*) yang bersifat tidak nyata secara statistik dan hasil validasi di laboratorium dapat diterima. Perkiraan model yang digunakan berupa model linier maupun polinomial (kuadratik), masing – masing model ini dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \dots \dots \dots (1)$$

(linier)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \dots \dots \dots (2)$$

(kuadratik)

Dengan ; β_0 ; \hat{a}_1 , \hat{a}_2 , \hat{a}_{ii} , \hat{a}_{ij} merupakan intersep, koefisien regresi linear, kuadratik dan interaksi, sedangkan X_i dan X_j merupakan variabel bebas. Luaran (*output*) dari RSM berupa analisis kanonik dan plot kontur permukaan respon. Analisis kanonik merupakan bentuk transformasi permukaan respon dalam bentuk kanonik. Pada analisis ini diperoleh titik stasioner, baik berupa titik respon maksimum, titik respon minimum maupun bentuk pelana (*saddle point*). Sedangkan plot kontur merupakan rangkaian garis atau kurva yang mengidentifikasi nilai peubah uji pada respon yang konstan.

Untuk memastikan kebenaran senyawa dan hasil isomerisasinya yaitu, isoeugenol dilakukan identifikasi yang dapat mendeteksi gugus-gugus fungsional dan struktur molekul senyawa dengan spektrofotometer FTIR dan HMNR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. 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)¹⁷. Perbedaan ini disebabkan oleh bahan baku yang masih berupa eugenol kasar dengan kadar 97,18%. Eugenol

Tabel 1. Sifat fisiko-kimia eugenol

Table 1. Physico-chemical properties of eugenol

Karakteristik/ Characteristics	Eugenol	Standar EOA ^{*)}
• Bobot jenis/specific gravity (25°C)	1,066	1,053 – 1,064
• Indeks bias/refractive index (25°C)	1,5348	1,5403 – 1,5443
• Kelarutan dalam alkohol 50% /solubility in alcohol 50%	1 : 5	1 : 5 – 1 : 6
• Kadar eugenol/eugenol content (%)	97,18	min. 99 ^{**)}
• Kadar isoeugenol (%) / isoeugenol content (%)	0,23	-

^{*)}EOA¹⁷; ^{**)}Indesso Aroma¹⁸

masih mengandung senyawa lain sebesar ± 3%. Dari kromatogram eugenol (Gambar 1), 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 dilakukan⁷.

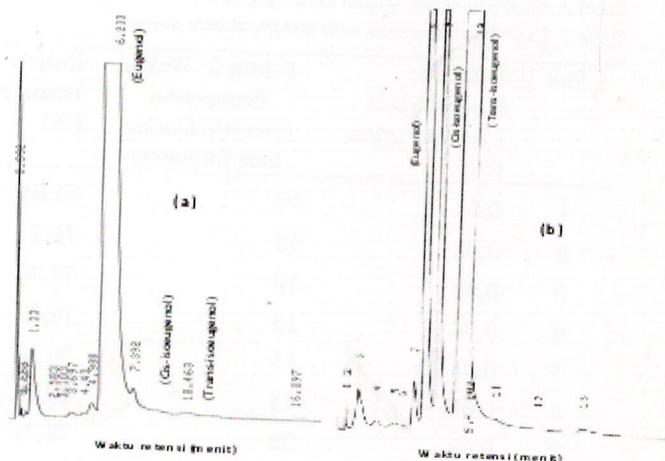
B. Profil isoeugenol sebagai produk hasil reaksi isomerisasi

Profil isoeugenol sebagai hasil utama reaksi isomerisasi dapat dilihat pada Tabel 2. Pada tabel tersebut senyawa isoeugenol terdiri dari dua bentuk senyawa, yaitu cis-isoeugenol dan trans-isoeugenol. Sifat fisikokimia isoeugenol yang menentukan mutunya seperti indeks bias, bobot jenis dan jumlah bahan yang menguap juga diamati sebagai respon.

Model matematik yang diperoleh untuk masing-masing respon adalah sebagai berikut : 1.) isoeugenol : $Y = 6.41 X_1 + 1.5 X_2 - 0.65 X_1 X_2 - 2.87 X_1^2 - 1.59 X_2^2 + 87.90$; 2.) cis-isoeugenol : $Y = 0.43 X_1 - 0.011 X_2 + 18.27$; dan 3.) trans-isoeugenol : $Y = 5.94 X_1 + 1.5 X_2 - 0.45 X_1 X_2 - 2.59 X_1^2 - 1.86 X_2^2$ dengan X_1 = konsentrasi katalis dan X_2 = waktu pemanasan. Tanda minus (-) pada variabel X_1^2 dan X_2^2 menunjukkan bahwa grafik respon dalam hal ini kadar isoeugenol yang optimum sebesar 86,10 % seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2 yang diperoleh pada waktu pemanasan selama 10 menit dan konsentrasi katalis 0,16 %.

C. Pengaruh waktu reaksi

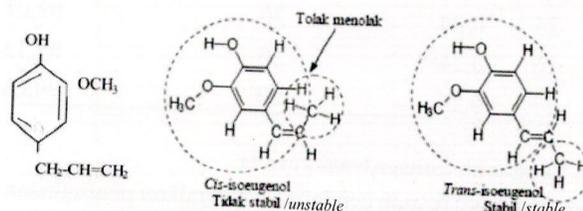
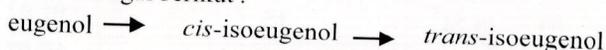
Hasil optimasi menunjukkan pola respon untuk cis-isoeugenol berbentuk linier dengan model linier. Kadar cis-isoeugenol yang diperoleh pada perlakuan yang optimum (waktu pemanasan 10 menit dan konsentrasi katalis 0,16 %) adalah 18,37 % (Gambar 3).



Gambar 1. Kromatogram eugenol bahan baku (a) dan produk isoeugenol hasil reaksi isomerisasi (b)
Figure 1. Chromatogram of Eugenol as raw material (a) and isoeugenol as product of isomerization reaction (b)

Sastrohamidjojo¹⁹ melaporkan bahwa semakin lama waktu reaksi isomerisasi eugenol akan menghasilkan rasio cis-/trans- isoeugenol yang semakin kecil. Hal ini disebabkan reaksi pembentukan cis-isoeugenol dikontrol secara kinetik, sedangkan reaksi pembentukan trans-isoeugenol dikontrol secara termodinamik^{20,21}. Dengan demikian cis-eugenol lebih cepat terbentuk dibandingkan trans-isoeugenol, tetapi strukturnya kurang stabil, cis-isoeugenol selanjutnya berubah menjadi trans-isoeugenol²¹.

Reaksi konsekutif terjadi pada proses isomerisasi eugenol menjadi cis- dan trans-isoeugenol dengan skema reaksi sebagai berikut :



Pengaruh kenaikan kadar cis-isoeugenol yang cepat tampak jelas terjadi pada awal reaksi (Gambar 3), namun laju reaksi ini segera mengalami penurunan hingga pada akhirnya cenderung konstan. Sedangkan pada tahap pembentukan trans-isoeugenol, kadar trans-isoeugenol mengalami kenaikan yang tidak terlalu drastis, selanjutnya kadarnya cenderung konstan. Kadar akhir trans-isoeugenol juga dipengaruhi konversi cis-isoeugenol menjadi trans-isoeugenol. Oleh karenanya pada akhir reaksi isomerisasi kadar trans-isoeugenol jumlahnya lebih banyak dibandingkan cis-isoeugenol.

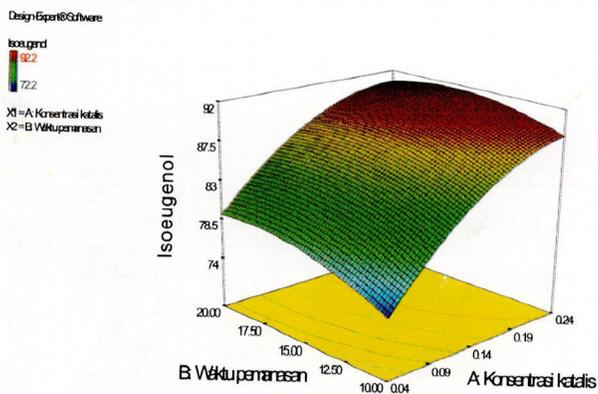
Tabel 2. Hasil percobaan dengan rancangan data historis (*historical data*)
 Table 2. Experimental results with historical data design

Run	Faktor 1: Konsentrasi/ Concentration (%)	Faktor 2: Waktu Pemanasan (menit)/Heating time (minutes)	Resp1: Isoeugenol (%)	Resp 2: cis-isoeugenol (%)	Resp 3: trans- isoeugenol (%)
1	0,08	10	75,68	18,01	57,67
2	0,08	10	72,2	17,33	54,87
3	0,08	10	77,79	17,84	59,94
4	0,08	15	79,03	16,67	62,36
5	0,08	15	76,28	17,89	58,39
6	0,08	15	79,13	18,03	61,1
7	0,08	20	78,71	17,79	60,92
8	0,08	20	78,87	18,71	60,16
9	0,08	20	80,31	17,52	62,8
10	0,16	10	85,23	18,54	66,69
11	0,16	10	85,11	18,87	66,24
12	0,16	10	86,13	17,94	68,19
13	0,16	15	91,92	18,26	73,66
14	0,16	15	88,66	18,97	69,69
15	0,16	15	88,52	18,51	70,01
16	0,16	20	88,08	18,82	69,26
17	0,16	20	88,26	18,97	69,29
18	0,16	20	90,11	18,32	71,78
19	0,24	10	91,27	18,32	72,95
20	0,24	10	87,12	18,85	68,27
21	0,24	10	89,37	20,25	69,12
22	0,24	15	92,2	18,13	74,07
23	0,24	15	91,62	19,01	72,61
24	0,24	15	89,98	16,94	72,04
25	0,24	20	92,01	18,29	73,72
26	0,24	20	89,13	18,99	70,15
27	0,24	20	90,63	18,35	72,28

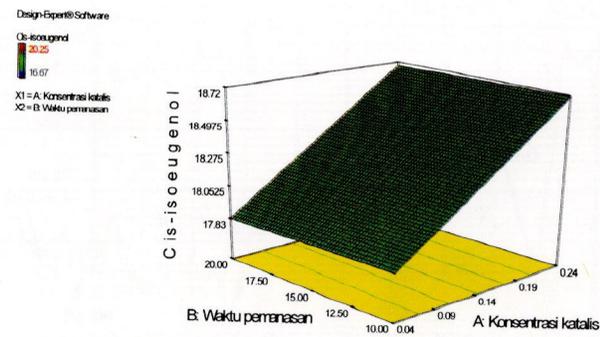
D. Pengaruh konsentrasi katalis

Secara umum respon cenderung mengalami peningkatan dengan bertambahnya konsentrasi katalis. Menurut Sastrohamidjojo²², 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 banyak²³. Berdasarkan hal tersebut, meningkatnya kadar 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. Menurut Widayat dan Satriadi²⁴, hal ini

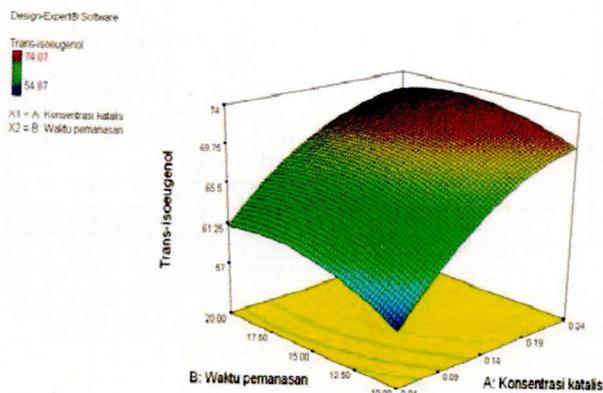
disebabkan kemungkinan kontak antar molekul menjadi lebih besar. Pada Gambar 2 terlihat nilai stasioner hasil analisis kanonik menunjukkan konsentrasi katalis 0,16% dan waktu pemanasan 10 menit merupakan kondisi optimum proses dimana peningkatan taraf perlakuan setelahnya justru menurunkan konversi reaksi. Hal ini disebabkan proses isomerisasi dengan pemanasan radiasi gelombang mikro sangat berkaitan dengan laju penetrasi gelombang dan kesesuaian jumlah katalis dalam sistem reaksi. Dengan demikian konversi isoeugenol akan meningkat hingga mencapai nilai optimum ketika jumlah katalis dan bahan sesuai dengan dosis paparan radiasi. Selanjutnya laju reaksi isomerisasi cenderung mengalami penurunan manakala katalis yang digunakan jumlahnya tidak proporsional dengan bahan serta dosis radiasi yang



Gambar 2. Grafik respon permukaan kadar isoeugenol
Figure 2. Isoeugenol concentration response surface graphs



Gambar 3. Grafik respon permukaan kadar cis-isoeugenol
Figure 3 Cis- isoeugenol concentration response surface graphs



Gambar 4. Grafik respon permukaan kadar trans-isoeugenol
Figure 4. Trans-isoeugenol concentration response surface graphs

digunakan sehingga mengakibatkan kadar isoeugenol yang terbentuk berkurang jumlahnya.

Pengaruh konsentrasi katalis dan waktu pemanasan terhadap rendemen cis-isoeugenol memberikan pola respon yang berbeda dari sebelumnya (Gambar 3). Pada mulanya rendemen cis-isoeugenol cenderung mengalami penurunan akibat adanya selektifitas reaksi yang lebih ke arah produk reaksi isomerisasi trans-isoeugenol (Gambar 4). Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Sharma *et al.*,³ dan Andrieux *et al.*,²⁵ yang menyatakan hasil akhir reaksi isomerisasi cenderung lebih mengarah ke gugus trans akibat orientasi molekuler senyawa bergugus trans yang lebih stabil dibandingkan senyawa bergugus cis. Menurut Andrieux *et al.*,²⁵ isomer *cis* relatif sensitif terhadap jumlah (konsentrasi) katalis dan suhu reaksi isomerisasi. Penggunaan katalis $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ menghasilkan rasio *cis* dan *trans* yang lebih baik dibandingkan dengan katalis KOH. Kadarohman *et al.*,²¹ melaporkan bahwa produk reaksi isomerisasi eugenol dengan katalis basa dalam pelarut etilen glikol adalah cis isoeugenol yang berasal dari eugenol, sedangkan trans isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari cis isoeugenol. Oleh karena itu terdapat kemungkinan bahwa dengan semakin

lama waktu pemanasan terbentuk senyawa 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari cis isoeugenol, yang diiringi dengan penurunan senyawa isoeugenol hasil isomerisasi.

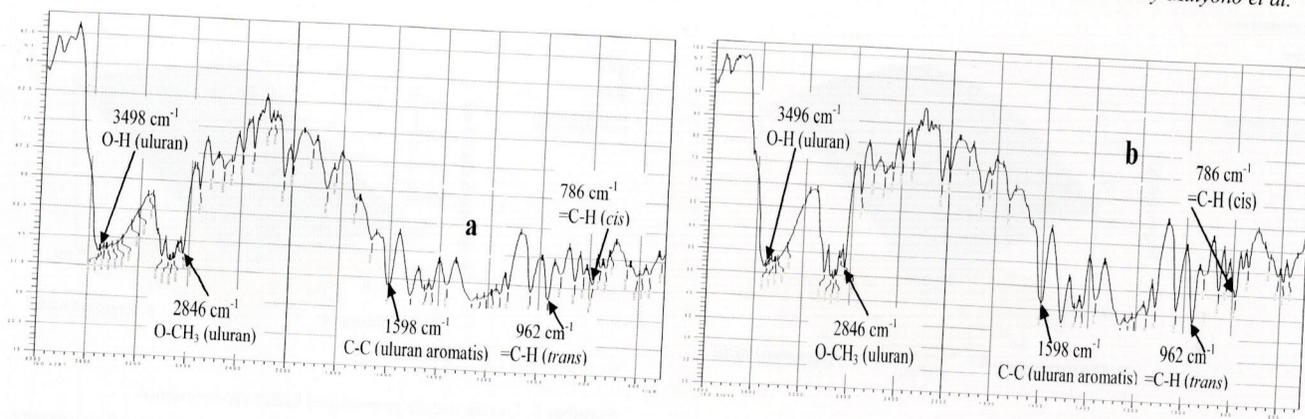
E. Identifikasi Isoeugenol

Isoeugenol yang diperoleh dari proses isomerisasi eugenol diidentifikasi dengan FTIR dan HNMR serta dibandingkan dengan standarnya. Hasil analisis spektroskopi FTIR dan HNMR menunjukkan pita serapan karakteristik yang identik antara isoeugenol hasil isomerisasi dan standar seperti terlihat pada Gambar 5 dan 6.

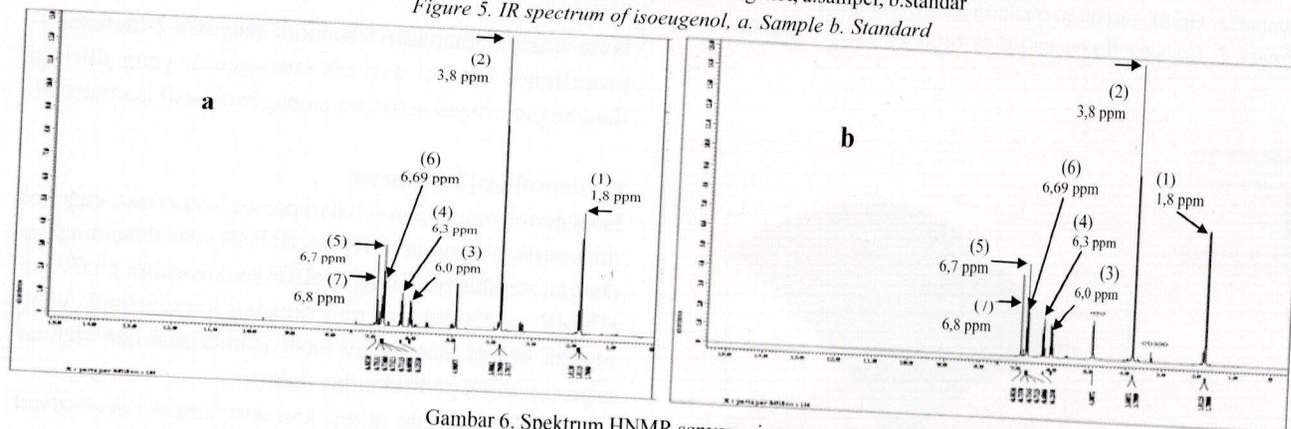
Spektrum yang dihasilkan dari serapan isoeugenol terhadap sinar inframerah menunjukkan struktur gugus-gugus fungsi. Pada pita serapan FTIR (Gambar 5), menunjukkan adanya gugus fungsional gugus OH pada $3498,87 \text{ cm}^{-1}$ (std. $3496,94 \text{ cm}^{-1}$), pita serapan $2846,93 \text{ cm}^{-1}$ (std. $2846,93 \text{ cm}^{-1}$) yang menunjukkan adanya gugus OCH_3 , gugus C-C aril (cincin aromatis) pada $1598,99 \text{ cm}^{-1}$ (std. $1598,99 \text{ cm}^{-1}$) dan gugus CH_3 pada $2935,66 \text{ cm}^{-1}$ (std. $2935,66 \text{ cm}^{-1}$).

Untuk posisi trans isoeugenol pada spektrum IR baik pada sampel maupun standar ikatan rangkap $C=C$ memberikan serapan $=C-H$ lengkung pada angka gelombang $962,48 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan pita serapan cis pada angka gelombang $786,96 \text{ cm}^{-1}$. Hasil ini mirip seperti yang dilaporkan oleh Soelistyowati²⁶ yaitu trans isoeugenol terletak pada serapan $=C-H$ $962,4 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan pisisis cis terletak pada $792,7 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pergeseran kimia (δ) gugus metil ($-CH_3$) sebagai identitas senyawa isoeugenol, yaitu sebesar $1,812 \text{ ppm}$ (std. $1,814 \text{ ppm}$) berbentuk *doublet* untuk 3H dari $-CH_3$.

Secara rinci identifikasi sampel isoeugenol dengan analisis pergeseran kimia HNMR adalah sebagai berikut, (1) puncak $\delta = 1,812 \text{ ppm}$ (std. $1,814 \text{ ppm}$) berbentuk *doublet* untuk 3H dari $-CH_3$, (2) puncak $\delta = 3,806 \text{ ppm}$ (std. $3,807 \text{ ppm}$) berbentuk *singlet* untuk 3H dari $-OCH_3$, (3) puncak $\delta = 6,0 \text{ ppm}$ (std. $6,066 \text{ ppm}$) berbentuk *multiplet* untuk 1H dari $-CH=$, (4) puncak $\delta = 6,252 \text{ ppm}$ (std. $6,255 \text{ ppm}$) berbentuk *doublet* untuk 1H dari $-CH=$,



Gambar 5. Spektrum IR senyawa isoeugenol, a. sampel, b. standar
Figure 5. IR spectrum of isoeugenol, a. Sample b. Standard



Gambar 6. Spektrum HNMR senyawa isoeugenol, a. sampel, b. standar
Figure 6. Spectrum HNMR isoeugenol, a. Sample b. Standard

(5) puncak $\delta = 6,711$ ppm (std. 6,713 ppm) berbentuk *doublet* untuk 1H dari $-\text{CH}=\text{}$, (6) puncak $\delta = 6,695$ ppm (std. 6,697 ppm) berbentuk *doublet* untuk 1H dari $-\text{CH}=\text{}$, dan (7) puncak $\delta = 6,884$ ppm (std. 6,884 ppm) berbentuk *singlet* untuk 1H dari $-\text{CH}=\text{}$. Soelityowati²⁶ melaporkan bahwa untuk puncak H yang terletak pada $\delta = 6,1$ ppm dan $\delta = 5,95$ menandakan bahwa isomer yang dominan adalah trans isoeugenol yang mirip dengan spektrum pada Gambar 8, baik untuk sampel maupun standar.

KESIMPULAN

1. Hasil analisis ragam pada tahap isomerisasi isoeugenol menunjukkan konsentrasi katalis *rhodium trichloride trihydrate* dengan lama pemanasan berpengaruh signifikan terhadap kadar produk (isoeugenol, cis-isoeugenol dan trans-isoeugenol) dan jumlah bahan yang menguap.
2. Hasil optimasi dengan menggunakan *response surface method* menunjukkan taraf faktor berupa : 1) konsentrasi katalis 0,16% dan 2) lama pemanasan selama 10 menit merupakan kombinasi perlakuan yang memberikan respon yang paling optimal dengan nilai *desirability* (D) 0,691. Taraf kombinasi perlakuan ini memberikan nilai respon pada kadar isoeugenol 86,25%,

kadar cis-isoeugenol 18,73%, kadar trans-isoeugenol 67,54%

3. Hasil analisis spektroskopi FTIR dan HNMR menunjukkan pita serapan karakteristik isoeugenol identik antara hasil isomerisasi dan standar.
4. Hasil analisis FTIR dari sampel isoeugenol menunjukkan adanya gugus fungsi sebagai berikut, adanya pita serapan gugus OH pada $3498,87$ cm^{-1} (std. $3496,94$ cm^{-1}), pita serapan $2846,93$ cm^{-1} (std. $2846,93$ cm^{-1}) yang menunjukkan adanya gugus OCH_3 , gugus C-C aril (cincin aromatis) pada $1598,99$ cm^{-1} (std. $1598,99$ cm^{-1}) dan gugus CH_3 pada $2935,66$ cm^{-1} (std. $2935,66$ cm^{-1}).
5. Hasil analisis dengan HNMR menunjukkan posisi pergeseran kimia (δ) gugus metil ($-\text{CH}_3$) sebagai identitas senyawa isoeugenol, yaitu sebesar 1,812 ppm (std. 1,814 ppm) berbentuk *doublet* untuk 3H dari $-\text{CH}_3$. Hasil identifikasi juga menunjukkan bahwa senyawa isoeugenol yang diperoleh lebih dominan dalam bentuk trans isoeugenol. Spektrum FTIR menunjukkan bahwa pita serapan trans-isoeugenol ($=\text{CH}$) yang berlokasi di $962,4$ cm^{-1} sedangkan cis-isoeugenol terletak di $792,7$ cm^{-1} . Sedangkan hasil spektrum HNMR untuk puncak H terletak di ppm $\delta = 6,1$ dan $\delta = 5,95$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Furia TE, Bellanca N. Fenarolies handbook of flavour ingredients. Vol. II. 2nd Ed. Cleveland: CRC Press Inc.; 1975.
2. Isoeugenol (4-Hydroxy-3-methoxy-1-propen-1-yl benzene) CAS97-54-1, HERA Risk Assessment of Isoeugenol [Internet] 2005. Tersedia di: <http://www.heraproject.com>
3. Sharma SK, Srivastava VK, Jasra RV. Selective double bond isomerization of allyl phenyl ethers catalyzed by ruthenium metal complexes. *J. of Molecular Catalysis A : Chemical*. 2006; 245:200-209.
4. Thompson D, Norbeck K, Olsson LI, Teodosiu DC, ZeeII JVD, Moldeus P. 1989. Peroxidase-catalyzed Oxidation of Eugenol: Formation of a Cytotoxic Metabolite. *The Journal of Biological Chemistry*; 2006; 2:1016-1021.
5. Galdihon P. Process for the isomerization of aromatic alkenyl compounds [Internet] 1979. US Patent 4.138.411. Tersedia di: <http://www.crowid.org/archive/rhodium.pdf>
6. Cervený L, Krejčíková A, Marhoul A, Ruzicka V. Isomerization of eugenol to isoeugenol. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987; 2: 471 – 476.
7. Moestafa A, Waspodo P, Sitorus SP. Pengaruh suhu, lama pemanasan, dan konsentrasi kalium hidroksida terhadap proses transformasi eugenol menjadi isoeugenol asal minyak daun cengkeh. *Warta IHP*. 1990; 2: 1 – 7.
8. Chalk AJ. Process for the preparation of isoeugenol [Internet] 1977. Tersedia di: <http://v3.espacenet.com>
9. Baby C. Microwave isomerization of safrole and eugenol. *Synthetic Communications*. 1997; 24:4335-4340.
10. Loupy A, Thach LN. Base-catalysed isomerization of eugenol: Solvent-free conditions and microwave activation. *Synthetic Communications*, 1993; 18:2571-2577.
11. Perreux L, Loupy A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic consideration. *Tetrahedron*. 2001; 57: 9199-9223.
12. Box GEP, Draper NR. *Empirical model building and response surface*. New York: John Wiley and Son. 1987.
13. Kurniawan H. Semi sintesis vanili dari eugenol dengan metode *microwave*. [Skripsi]. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Depok: Universitas Indonesia; 2005.
14. Anderson MJ, Whitcomb PJ. *RSM SIMPLIFIED: Optimizing process using response surface methods for design of experiments*. New York: Productivity Press. 2004.
15. Estiasih T, Ahmadi Kgs, Choirunnisa F, Kusumastuti F. Optimasi kondisi pekurnian asam lemak omega-3 dari minyak hasil samping penepungan tuna (*Thunnus sp*) dengan kristalisasi urea. 2009.
16. Ismiyati. Optimasi proses sulfonasi lignin isolate menjadi Natrium Lignosulfonat menggunakan metode permukaan respon. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009; 19-20 Oktober 2009; Bandung.
17. EOA, Specifications and standards. New York: Scientific Section EOA of USA Inc. 1970.
18. Indesso, Eugenol and isoeugenol specification. Jakarta: Indesso Aroma. 2006.
19. Sastrohamidjojo H. A study of the some Indonesian essential oils. [Disertasi]. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Yogyakarta; Universitas Gajah Mada. 1981.
20. Peterson TH, Bryan JH, Keevil TA. A kinetic study of the isomerization of eugenol. *Journal of Chemical education*. 1993;70(4):A96-A98.
21. Kadarohman A, Sastrohamidjojo H, Muchalal M. Telaah jejak reaksi kompleks isomerisasi eugenol. *Prosiding Seminar Nasional Kimia VI*; 24-25 September 1999; Yogyakarta.
22. Sastrohamidjojo, H. Kimia minyak atsiri. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Yogyakarta; Universitas Gajah Mada. 2002.
23. Fessenden RJ, Fessenden JS. *Kimia organik*. Ed. Ketiga. diterjemahkan oleh Pudjaatmaka. Jakarta; AH Erlangga. 1982.
24. Widayat H, Satriadi. Optimasi pembuatan dietil eter dengan proses reaktif distilasi. *Reaktor*. 2008; 1: 7-11.
25. Andrieux J, Derex H, Barton R, Patin H. Rhodium-catalysed isomerisation of some unsaturated organic substrates. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*. 1977; 1:359-363.
26. Soelistiyowati RD. Pengaruh katalis transfer fasa pada sintesis vanilin dari eugenol dalam minyak daun cengkeh (Laporan Penelitian). Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Yogyakarta; Lembaga Penelitian Universitas Gajah Mada. 2001.