

## PENGARUH KATALIS BASA PADA PEMURNIAN SITRONELAL DALAM MINYAK JERUK PURUT DIENDAPKAN OLEH $\text{NaHSO}_3$ DAN $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*The Effect of Base Catalyst in the Citronellal Purification of Kaffir Lime Oil Precipitated by  $\text{NaHSO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$*

**Dewi Hafidloh\*, Warsito, dan Edi Priyo Utomo**

Universitas Brawijaya, Jurusan Kimia, FMIPA  
Jalan Veteran, Malang 65145

### INFO ARTIKEL

**Article history:**

Diterima: 23 Agustus 2017

Direvisi: 19 September 2017

Disetujui: 02 Oktober 2017

**Kata kunci:**

Citrus hystrix; minyak jeruk purut; sitronelal; hidrolisis; reagen

**Key words:**

Citrus hystrix; kaffir lime oil; citronellal; hydrolysis; reagen

### ABSTRAK/ABSTRACT

Sitronelal merupakan komponen utama dalam minyak jeruk purut yang berpotensi besar untuk dimanfaatkan dalam bidang industri dan farmasi. Proses pemurnian sitronelal secara konvensional menggunakan destilator memerlukan banyak pelarut, alat khusus, dan waktu lama. Pemurnian secara kimia dengan katalis basa dengan reagen  $\text{NaHSO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  merupakan salah satu alternatif untuk pemurnian sitronelal yang lebih sederhana. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh katalis basa penghidrolisis pada proses pemurnian sitronelal menggunakan reaksi penggaraman dengan reagen  $\text{NaHSO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Universitas Brawijaya Malang, sejak Agustus 2015 sampai Februari 2016. Penelitian menggunakan Rancangan Acak Kelompok yang disusun secara faktorial. Perlakuan yang diuji adalah jenis reagen, yaitu  $\text{NaHSO}_3$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  sebagai faktor pertama. Variasi katalis basa penghidrolisis, yang terdiri dari  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dan  $\text{NaOH}$  sebagai faktor kedua. Kemurnian sitronelal hasil hidrolisis ditentukan berdasarkan kromatografi gas-spektroskopi massa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kemurnian sitronelal tertinggi diperoleh menggunakan reagen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , rasio mol (1:2), dan katalis penghidrolisis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH 10,98) sebesar 89,29 %. Oleh karena itu, cara hidrolisis dengan menggunakan reagen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dapat direkomendasikan untuk pemurnian kandungan sitronelal dari minyak jeruk purut.

*Citronellal is the main component in kaffir lime oil that has great potential utilization in industrial and pharmaceutical field. Citronellal purification using conventional method, such as distillation, requires lots of solven, special equipment and lots of time. Alternatively, purification method using base catalyst  $\text{NaHSO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  as reagent could be more simple. This research aimed to evaluate the effect of the base catalyst used for hydrolysis in the purification process of citronella using salt reaction with  $\text{NaHSO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reagents. The experiments was conducted in the Laboratory of Organic Chemistry, Brawijaya University, Malang, from August 2015 to February 2016. The research was arranged a randomized block design with factorial treatments. The first treatments was two types of reagents,  $\text{NaHSO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . The second one was the variations of base catalyst used for hydrolyzing  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaOH}$ . The purity of hydrolyzed citronellal was measured by gas chromatography-mass spectrometry. The highest purity of citronella 89,29 % was obtained with the used of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reagent at the mole ratio 1:2, hydrolyzed by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH 10.98). Thus the method, can be recommended in purifying citronellal from kaffir lime oil.*

### PENDAHULUAN

Minyak jeruk purut (*Citrus hystrix*) merupakan minyak atsiri yang dapat diperoleh dari

bagian daun (Loh *et al.* 2011; Srisukh *et al.* 2012), kulit buah (Ginting 2005; Chanthaphon *et al.* 2008; Haiyee dan Winitkitcharoen 2012), akar (Panthong

\* Alamat Korespondensi : dewihafidloh3@gmail.com

et al. 2013), buah (Wulaningsih 2010), dan ranting (Warsito et al. 2016) dari jeruk purut. Minyak atsiri jeruk purut mengandung beberapa komponen utama, yaitu sitronelal, sitronelol, linalol, terpineol, pinena dan limonen (Loh et al. 2011; Srisukh et al. 2012; Haiyee dan Winitkitcharoen 2012; Ginting 2005; Chanthaphon et al. 2008). Sitronelal merupakan monoterpenoid aldehid yang memiliki banyak manfaat diantaranya sebagai komponen intermediet untuk sintesis parfum, obat-obatan maupun bahan dasar untuk sintesis isopulegol, mentol dan sitronelol (Lenardao et al. 2007). Selain itu, juga berfungsi sebagai antibakteri (Chanthaphon et al. 2008), insektisida untuk mengontrol serangga *Tetranychus urtica* (da Camara et al. 2015), *Spodoptera litura* (Loh et al. 2011) dan penekan perkembangan *Potyvirus* (Noveriza et al. 2017).

Untuk memperoleh komponen minyak atsiri dilakukan pemurnian dengan caradestilasi, fraksinasi, ekstraksi pelarut superkritis CO<sub>2</sub>, dan kromatografi kolom. Metode-metode tersebut memiliki kelemahan, antara lain banyak menggunakan bahan pelarut, memerlukan alat khusus, dan waktu yang lama. Metode kimia melalui proses penggaraman merupakan alternatif karena memerlukan bahan dalam jumlah sedikit dan reaksi berlangsung cepat. Pada proses tersebut, garam yang diperoleh merupakan produk sementara sehingga proses hidrolisis garam tersebut sangat menentukan kemurnian sitronelal.

Penggunaan klorotrimetilsilan (Kjell et al. 1999), montmorillonite tipe KSF dibawah radiasi *microwave* (Mitra AK dan Karchaudhuri 1999), HCl (Ngadiwiyana et al. 2004), FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> dan Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> (Mohammadpoor-Baltork et al. 2006) telah dikembangkan untuk pemurnian komponen aldehid dengan menghidrolisis garam bisulfida. Namun, penggunaan reagen tersebut berbahaya bagi lingkungan dancukup mahal. Katalis basa (NaOH) 25 % (w/v) telah digunakan oleh Chong et al. (2015) untuk menghidrolisis garam geranil bisulfida dan menghasilkan geranial 81 %. Berdasarkan penelitian tersebut, maka perlu dikembangkan penggunaan variasi katalis basa untuk mengetahui pengaruh persentase kemurnian dan hasil hidrolisis garam. Tujuan penelitian adalah

untuk mengetahui pengaruh kekuatan katalis basa penghidrolisis (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dan NaOH) pada kemurnian sitronelal melalui reaksi penggaraman minyak jeruk purut dengan reagen NaHSO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.

## BAHAN DAN METODE

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik Universitas Brawijaya Malang, sejak Agustus 2015 sampai Februari 2016. Bahan yang digunakan adalah minyak jeruk purut hasil penyulingan dari campuran ranting dan daun jeruk purut yang diproduksi oleh UKM (Usaha Kecil Menengah) di daerah Tulungagung, Jawa Timur. Ranting dan daun diambil dari pohon yang berumur 3 tahun. Daun diambil dari bagian tengah ranting, sedangkan ranting diambil dari hasil trubusan yang berumur 4-5 bulan.

Analisis minyak jeruk purut dengan kromatografi gas-spektrometri massa. Minyak jeruk purut 12,5 % (b/v) dilarutkan dalam pelarut n-heksana, kemudian diinjeksikan kedalam kromatografi gas-spektrometri massa (KG-SM) dengan kolom Restek Rtx-5MS (panjang kolom 30 m, diameter kolom 0,320 mm), suhu kolom 70-310 °C, suhu injektor 225 °C, kecepatan aliran He gas 91,5 ml.menit<sup>-1</sup>.

### Pemurnian sitronelal dengan reagen NaHSO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> menggunakan metode penggaraman

Penelitian menggunakan Rancangan Acak Kelompok (RAK) yang disusun secara faktorial. Faktor pertama adalah jenis reagen (R), yaitu R1 (Minyak jeruk purut + NaHSO<sub>3</sub>) dan R2 (Minyak jeruk purut + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Faktor kedua adalah jenis katalis basa (KB) untuk menghidrolisis garam sitronelil, yaitu KB1 (NaHCO<sub>3</sub>), KB2 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), dan KB3 (NaOH).

Setiap perlakuan diulang 3 kali. Data dianalisis menggunakan analisis ragam dan dilakukan uji lanjut menggunakan *Duncan's Multiple Range Test* (DMRT) pada taraf kepercayaan 5 % dengan menggunakan perangkat lunak SPSS versi 16. Pemurnian sitronelal dengan reagen NaHSO<sub>3</sub>

mengadopsi metode (Armarego dan Chai 2009) dengan modifikasi, yaitu tanpa menggunakan asam untuk menghidrolisis garam sitronelil.

Pemurnian sitronelal dengan reagen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  menggunakan metode Guenther (1972) dalam Pushpakumari (1987) dengan modifikasi pengaturan pH dalam pembentukan garam sitronelil. Penggaraman sitronelal dilakukan dengan mereaksikan sebagai berikut (1) Minyak jeruk purut 15 ml dengan larutan jenuh  $\text{NaHSO}_3$  2,26 ml dan (2) minyak jeruk purut 15 ml dengan 2,684 M larutan jenuh  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  4,1 ml. Campuran larutan minyak jeruk purut dengan larutan jenuh  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ditambahkan asam kuat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 %) tetes demi tetes sampai terbentuk garam sitronelil sulfida dengan dipantau pH meter sampai terbentuk endapan garam sitronelil sulfida. Larutan diaduk hingga homogen dengan *magnetic stirrer*. Selanjutnya endapan disaring dengan corong *Buchner* dan dicuci dengan etanol sampai tidak meneteskan tetesan berwarna kuning. Penggaraman sitronelal dilakukan dengan cara sebagai berikut (1) Minyak jeruk purut 15 ml direaksikan dengan larutan jenuh  $\text{NaHSO}_3$  2,26 ml dan (2) minyak jeruk purut 15 ml direaksikan dengan 2,684 M larutan jenuh  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  4,1 ml. Campuran larutan minyak jeruk purut dengan larutan jenuh  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ditambahkan asam kuat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 %) tetes demi tetes sampai terbentuk endapan garam sitronelil sulfida dengan memantau pH menggunakan pH meter. Larutan kemudian diaduk hingga homogen dengan *magnetic stirrer*. Selanjutnya endapan disaring dengan corong *Buchner* dan dicuci dengan etanol sampai tidak meneteskan cairan berwarna kuning.

#### **Analisis garam sitronelil bisulfida dan garam sitronelil sulfida dengan Spektrometer FTIR (Fourier Transmission Infra Red)**

Pelet kalium bromida (KBr) dibuat dengan cara mencampurkan 0,5 g garam sitronelil bisulfida dengan 0,07 g KBr, kemudian digerus dan dimasukkan kedalam *pellet press* untuk pengepresan. Pelet KBr yang mengandung garam sitronelil diletakkan diantara dua celah yang dilewati berkas sinar inframerah dan dibuat spektrumnya pada rentang bilangan gelombang 4.000-600  $\text{cm}^{-1}$ . Spesifikasi FTIR adalah tipe Michelson

sistem optik sinar tunggal, sumber inframerah keramik globular, S/N 20000:1 dan medium sampel pelet KBr.

#### **Hidrolisis garam sitronelil bisulfida dan garam sitronelil sulfida**

Hidrolisis garam sitronelil bisulfida maupun garam sitronelil sulfida dilakukan dengan menggunakan variasi katalis basa  $\text{NaHCO}_3$   $1,35 \times 10^{-6}$  M,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $9,5 \times 10^{-4}$  M dan  $\text{NaOH}$   $3,8 \times 10^{-1}$  M sampai garam larut sempurna. Hidrolisis garam sitronelil bisulfida dengan basa  $\text{NaHCO}_3$  dilakukan dalam pemanas air (*waterbath*) pada suhu 90 °C selama  $\pm 2$  menit. Pada hidrolisis garam sitronelil bisulfida, basa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{NaOH}$  diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu kamar. Hidrolisis garam sitronelil sulfida menggunakan variasi basa  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{NaOH}$  dilakukan dengan bantuan *magnetic stirrer* pada suhu kamar. Hidrolisis akan membentuk dua lapisan yaitu lapisan atas berwarna kekuningan sebagai sitronelal dan lapisan bawah berwarna putih keruh sebagai lapisan air.

#### **Penentuan kemurnian sitronelal**

Penentuan kemurnian sitronelal dilakukan dengan cara melarutkan lapisan atas (sitronelal) 25 % (b/v) dalam pelarut n-heksana kemudian dianalisis menggunakan KG-SM. Hasil analisis KG-SM menghasilkan *Total Ionic Chromatography* (TIC) dan data spektra massa komponen dalam lapisan atas tersebut.

#### **Penentuan kemurnian sitronelal dengan variasi rasio mol**

Kemurnian sitronelal tertinggi dari beberapa perlakuan dianalisis dengan variasi rasio mol antara sitronelal dalam minyak jeruk purut dengan reagen dengan rasio mol 1:2 dan 1:3.

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **Komposisi minyak jeruk purut**

Hasil analisis komponen minyak jeruk purut dengan KG-SM menghasilkan 27 puncak

(komponen) dengan 5 komponen sebagai komponen utama dengan kadar > 10 % dan komponen sitronelal yang akan dimurnikan (Gambar 1 dan Tabel 1).

**Reaksi penggaraman sitronelal dengan reagen NaHSO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**

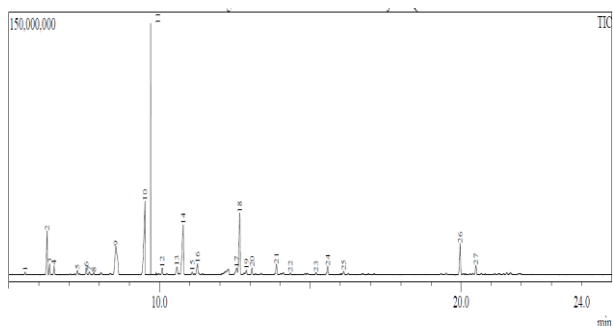
Reaksi penggaraman sitronelal dengan reagen NaHSO<sub>3</sub> berlangsung sangat cepat pada suhu kamar. Reaksi penggaraman ini berlangsung pada kondisi asam dengan pH < 7 (minyak jeruk purut (MJP) memiliki pH 4,63 dan NaHSO<sub>3</sub> memiliki pH 3,18) dan menghasilkan garam berwarna putih. Ditinjau dari struktur molekul, sitronelal memiliki dua gugus fungsi yang bersifat nukleofil pada karbon tak jenuh (alkena) dan elektrofil pada gugus aldehida. Sementara ion bisulfit (nukleofil) sebagai reagen yang digunakan untuk penggaraman dapat bereaksi dengan gugus aldehid. Namun, ion ini kemungkinan mengalami ionisasi lanjut menjadi H<sup>+</sup> dan SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, sehingga H<sup>+</sup> dapat

mengadisi gugus alkena. Oleh karena itu, untuk menghindari terjadinya reaksi adisi tersebut maka digunakan rasio mol sitronelal dan bisulfit (1:1). Mekanisme sitronelal dengan NaHSO<sub>3</sub> diawali dengan penyerangan nukleofil dari pasangan elektron bebas atom S terhadap gugus karbonil C=O dalam sitronelal. Hal ini menyebabkan atom S bermuatan positif yang dapat distabilkan oleh elektron H dan atom H diserang oleh atom O yang bermuatan negatif akibat penyerangan nukleofil (Gambar 2).

Berbeda dengan penggaraman diatas, penggaraman sitronelal dengan larutan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> tidak secepat reaksi penggaraman dengan larutan NaHSO<sub>3</sub>. Hal ini dikarenakan ion sulfit akan mengalami hidrolisis yang mengakibatkan pH campuran bernilai > 10 sebagai akibat diperolehnya ion OH<sup>-</sup> (Gambar 3). Pada persamaan reaksi tersebut nampak bahwa reaksi bersifat *reversible* yang menunjukkan bahwa ion bisulfit hanya sedikit yang terbentuk dan ion sulfit yang terbentuk dapat menyebabkan adisi pada ikatan rangkap tak jenuh pada sitronelal. Untuk meningkatkan jumlah ion bisulfit agar bereaksi dengan gugus aldehid dalam sitronelal secara maksimal, maka ditambahkan ion H<sup>+</sup> (asam) untuk menggeser reaksi kekanan dan reaksi berjalan seperti reaksi sitronelal dengan reagen NaHSO<sub>3</sub>.

Tabel 1. Komponen utama minyak jeruk purut.  
Table 1. The main compounds of kaffir lime oil.

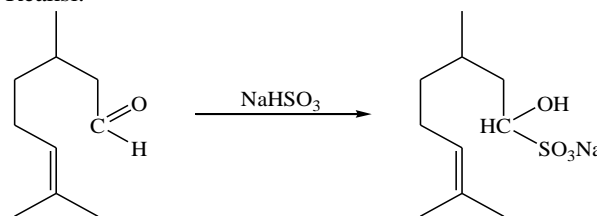
Nama senyawa	Waktu retensi (menit)	Area (%)
Linalol	8,553	13,06
Sitronelal	9,513	13,55
Isopulegol	9,704	10,31
β-Sitronelol	10,787	13,63
Sitronelil asetat	12,659	13,24



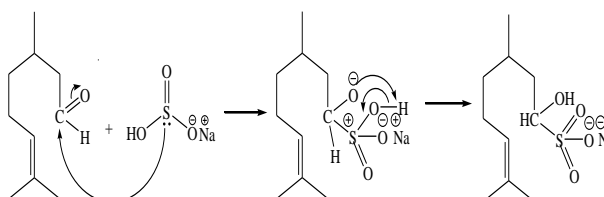
Gambar 1. Kromatogram ion total minyak jeruk purut berdasarkan pengukuran kromatografi gas-spektrometri massa (KG-MS).

Figure 1. Total Ionic Chromatograph of kaffir lime oil based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) measurement

Reaksi:

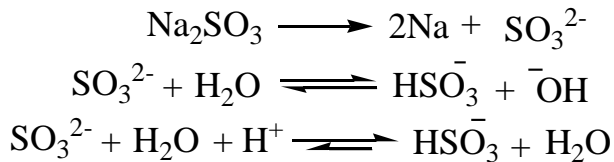


Mekanisme reaksi:



Gambar 2. Mekanisme Reaksi Sitronelal Dengan Reagen Nahso3.

Figure 2. Reaction mechanism of citronellal with NaHSO<sub>3</sub> reagent.



Gambar 3. Pembentukan ion  $\text{HSO}_3^-$ .  
Figure 3. The formation of  $\text{HSO}_3^-$  ion.

### Data spektrometri FTIR garam sitronelil bisulfida dan garam sitronelil sulfida

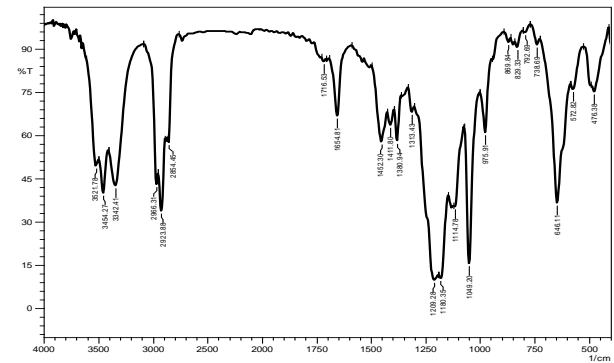
Data spektrometri FTIR menggambarkan terbentuknya garam sitronelil bisulfida maupun sulfida (Gambar 4 dan 5). Meskipun secara sepiintas berbeda, namun kedua spektra tersebut memiliki serapan khas yang hampir sama. Indikasi bahwa garam sitronelil bisulfida terbentuk adalah dengan hilangnya pita serapan gugus C=O aldehyd yang seharusnya muncul didaerah  $1.700\text{ cm}^{-1}$  dan munculnya pita serapan khas O-H pada daerah  $3.342,41$ ;  $3.454,27$ ; dan  $3.521,78\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu, muncul juga pita serapan khas S=O pada daerah  $1.114,78$ ;  $1.180$ ; dan  $1.209,28\text{ cm}^{-1}$  dan serapan khas C-O-S pada daerah  $975,91\text{ cm}^{-1}$ . Pada garam sitronelil sulfida pita serapan C=O hilang dan muncul pita serapan O-H pada daerah  $3.450,41\text{ cm}^{-1}$ , serapan khas S=O pada daerah  $1.135,99$  dan  $1.203,5\text{ cm}^{-1}$  dan serapan khas C-O-S pada daerah  $964,34\text{ cm}^{-1}$ .

### Reaksi hidrolisis garam sitronelil bisulfida dan garam sitronelil sulfida

Hasil reaksi hidrolisis garam sitronelil bisulfida dan sulfida menggunakan variasi katalis basa  $\text{NaHCO}_3$  (pH 8,13) dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH 10,98) serta  $\text{NaOH}$  (pH 13,58) disajikan pada Gambar 6. Jumlah kuantitas basa ion hidroksi yang digunakan dalam reaksi ini akan menentukan keberhasilan penarikan proton pada gugus hidroksi dan lepasnya ion sulfida. Oleh karena itu, penggunaan basa dapat mempengaruhi kadar kemurnian sitronelal.

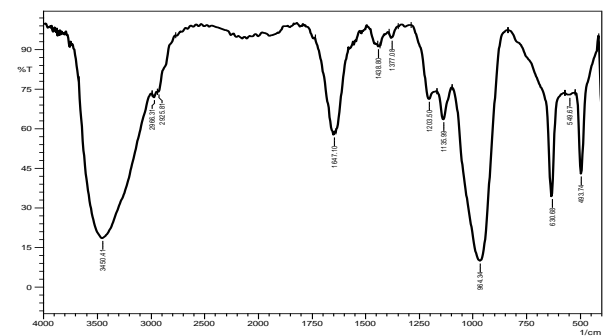
### Kondisi optimasi pemurnian sitronelal

Hasil optimasi pemurnian sitronelal menunjukkan adanya pengaruh nyata antara



Gambar 4. Hasil spektrometri FTIR garam sitronelil bisulfida pada minyak jeruk purut.

Figure 4. The result FTIR spectrometry measurement of citronellyl bisulfite salt in kaffir lime oil



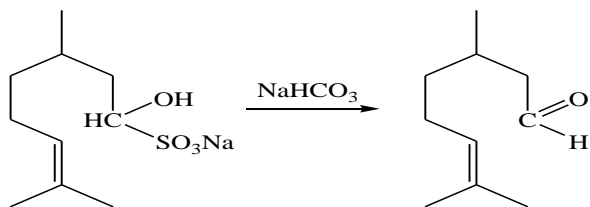
Gambar 5. Hasil spektrometri FTIR garam sitronelil sulfida dari minyak jeruk purut.

Figure 5. The result of FTIR spectrometry measurement of citronellyl sulfite salt in kaffir lime oil.

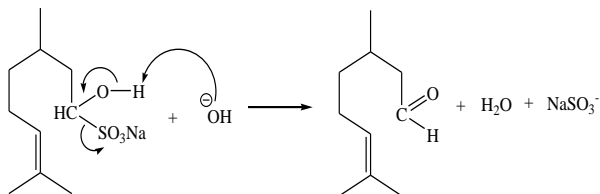
penggunaan reagen dan katalis basa penghidrolisis garam sitronelil (Tabel 2). Penggunaan reagen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dan katalis basa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sebagai penghidrolisis garam sitronelil menghasilkan sitronelal yang lebih murni dibandingkan perlakuan lainnya.

Penggunaan reagen  $\text{NaHSO}_3$  maupun  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dapat membuktikan bahwa reaksi adisi nukleofilik lebih reaktif bereaksi dengan gugus karbonil yang dimiliki oleh komponen aldehyd (sitronelal) dibandingkan dengan komponen lain yang memiliki gugus karbonil C=O dalam minyak jeruk purut, seperti komponen sitronelil asetat (Tabel 1). (McMurry 2008) menyatakan aldehyd lebih reaktif untuk adisi nukleofilik dibandingkan ester karena aldehyd tidak memiliki gugus pergi. Namun, penggunaan reagen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ternyata lebih reaktif dibandingkan reagen  $\text{NaHSO}_3$  dan meng-

Reaksi:



Mekanisme reaksi:



Gambar 6. Mekanisme hidrolisis garam aldehida dengan basa di dalam minyak jeruk purut.

Figure 6. Hydrolysis mechanism of aldehyde salt by base in kaffir lime oil.

Tabel 2. Tingkat kemurnian sitronelal asal jeruk purut dengan perlakuan reagen dan katalis penghidrolisis garam sitronelil yang berbeda.

Table 2. Purity level of citronella from kaffir lime oils on different reagent and catalyst for hydrolizing citronellyl salt.

Reagen-Katalis basa	Kemurnian sitronelal (%)
Minyak jeruk purut + $\text{NaHSO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$	47,23 d
Minyak jeruk purut + $\text{NaHSO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$	73,43 c
Minyak jeruk purut + $\text{NaHSO}_3$ - $\text{NaOH}$	72,66 c
Minyak jeruk purut + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$	81,08 b
Minyak jeruk purut + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$	87,78 a
Minyak jeruk purut + $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - $\text{NaOH}$	86,40 a
KK %	26,72

Keterangan: Angka yang diikuti huruf yang sama pada kolom yang sama tidak berbeda nyata pada DMRT 5%.

Note: Numbers followed by the same letter in the same column were not significantly different DMRT 5%.

hasilkan sitronelal lebih murni. Hal ini kemungkinan terjadi karena sifat larutan minyak jeruk purut - $\text{NaHSO}_3$  yang terlalu asam dibandingkan dengan minyak jeruk purut- $\text{Na}_2\text{SO}_3$  yang bersifat sedikit basa. Semakin asam hasil reaksi maka dimungkinkan adanya ion  $\text{H}^+$  yang berlebih sehingga dapat mengadisi ikatan rangkap  $\text{C}=\text{C}$  dalam

struktur sitronelal. Hal ini yang menyebabkan kadar sitronelal rendah, sehingga reaksi berjalan dengan baik ketika larutan bersifat sedikit basa (Tiemann 1898 dalam Pushpakumari 1987).

Persentase kemurnian sitronelal dengan menggunakan katalis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{NaOH}$  tidak berbeda nyata baik menggunakan reagen  $\text{NaHSO}_3$  maupun  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Penggunaan katalis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sebagai penghidrolisis garam sitronelil bisulfida maupun sulfida menghasilkan kemurnian sitronelal tertinggi dibandingkan  $\text{NaOH}$ . Hal ini diduga karena terjadi karena ion  $\text{OH}^-$  yang sangat kuat dari hasil ionisasi basa  $\text{NaOH}$  dapat menyerang atom S yang bermuatan  $\delta^+$  pada garam sitronelil bisulfida maupun sulfida dibandingkan dengan atom O yang bermuatan  $\delta^-$ . Oleh karena itu, hidrolisis yang terjadi ketika menggunakan basa  $\text{NaOH}$  tidak sempurna karena adanya kompetisi antara ion  $\text{OH}^-$  yang menyerang proton pada gugus hidroksi dan ion  $\text{OH}^-$  yang menyerang atom S pada garam sitronelil bisulfida maupun garam sitronelil sulfida. Hal tersebut menyebabkan kemurnian sitronelal menjadi rendah. Hasil samping reaksi hidrolisis dengan  $\text{NaOH}$  menghasilkan  $\text{NaHSO}_4$  yang berbentuk tetrahedral terdistorsi (Effendy 2004).

### Pengaruh rasio mol terhadap kemurnian sitronelal

Hasil penelitian variasi rasio mol (1:2 dan 1:3) terhadap kemurnian sitronelal menunjukkan semakin banyak reaktan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  maka kemurnian sitronelal semakin tinggi (Tabel 2). Hal ini diduga terjadi akibat adanya ikatan rangkap  $\text{C}=\text{C}$  dalam sitronelal, yaitu ikatan rangkap  $\text{C}=\text{C}$ , diadisi ion  $\text{SO}_3^{2-}$  hasil ionisasi lanjut  $\text{HSO}_3^-$ . Hasil perbandingan kadar kemurnian sitronelal dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  variasi mol disajikan pada Tabel 3.

Penambahan 2 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  meningkatkan kemurnian sitronelal sebesar 1,59 % jika dibandingkan dengan 1 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , sedangkan penambahan 3 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  dapat meningkatkan nilai kemurnian sitronelal sebesar 0,07 % (Tabel 3). Hasil perbandingan 1:1, 1:2, dan 1:3 tidak menunjukkan perbedaan nyata, tetapi dengan variasi mol tersebut diperoleh informasi bahwa

Tabel 3. Kemurnian sitronelal di dalam minyak jeruk purut dengan variasi rasio mol.

Table 3. The purity of citronella in kaffir lime oils with the variation of mole ratio.

Perlakuan R2KB2 (mol)	Kemurnian sitronelal (%)
1 : 1	87,78
1 : 2	89,29
1 : 3	87,85

Keterangan: R2KB2 = minyak jeruk purut + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Note: R2KB2 = kaffir lime oil + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

semakin banyaknya mol Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> maka dapat menurunkan kemurnian sitronelal. Semakin banyaknya Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, maka tumbukan antar molekul tidak efektif karena reagen saling berinteraksi dengan komponen target yang menyebabkan laju reaksi semakin menurun. Selain itu, banyaknya Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mengakibatkan ion SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> hasil ionisasi lanjut HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> dapat mengadisi gugus alkena C=C pada sitronelal berupa non-garam yang bercampur dalam filtrat.

## KESIMPULAN

Pemurnian sitronelal dari minyak jeruk purut melalui proses penggaraman menggunakan reagen NaHSO<sub>3</sub> dan Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> dipengaruhi oleh kekuatan katalis basayang digunakan sebagai penghidrolisis garam sitronelil. Katalis basa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yang merupakan penghidrolisis garam dikombinasikan dengan reagen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> menghasilkan sitronelal tertinggi (89,29 %). Metode ini dapat direkomendasikan untuk memurnikan kandungan sitronelal dalam minyak jeruk.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institut Atsiri Universitas Brawijaya Malang yang telah membantu mendanai penelitian.

## DAFTAR PUSTAKA

Armarego, W.L.F. & Chai, C.U.U. (2009) Purification of Laboratory Chemicals. 6th ed.

*Oxford Butterworth-Heinemann.*

- da Camara, C.A.G., Akhtar, Y., Isman, M.B., Seffrin, R.C. & Born, F.S. (2015) Repellent Activity of Essential Oils from Two Species of *Citrus* Against *Tetranychus urticae* in The Laboratory and Greenhouse. *Crop Protection*. 74, 110-115.
- Chanthaphon, S., Chanthachum, S. & Hongpattarakere, T. (2008) Antimicrobial Activities of Essential Oils and Crude Extracts from Tropical *Citrus* spp. Against Food-Related Microorganisms. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*. 30 (1), 125-131.
- Chong, D.J.W., Latip, J.B., Hasbullah, S.A.B. & Sastrohamidjojo, H. (2015) Separation of Geraniol from Citronellol by Selective Oxidation of Geraniol to Geranial. *Sains Malaysiana*. 44 (8), 1183-1188.
- Effendy (2004) *Teori VSEPR Kepolaran dan Gaya Antar Molekul*. Bayu Media, Malang.
- Ginting, H. (2005) Karakterisasi Simplisia dan Analisis Komponen Minyak Atsiri dari Kulit Buah Jeruk Purut (*Cytrus hystrix* DC) Kering. *Jurnal Penelitian Bidang Ilmu Pertanian*. 3 (1), 15-17.
- Haiyee, Z.A. & Winitkitcharoen, C. (2012) Extraction of Volatile Oil from Kaffir Lime Leaves (*Citrus hystrix*) using Pressurised Liquid Extraction. *International Journal of Food, Nutrition & Public Health*. 5 (1), 201-210.
- Kjell, D.P., Slattery, B.J. & Semo, M.J. (1999) A Novel, Nonaqueous Method for Regeneration of Aldehyde from Bisulfite Adducts. *The Journal of Organic Chemistry*. 64 (15), 5722-5724. doi:10.1021/jo990543v.
- Lenardao, E.J., Botteselle, G. V, de Azambuja, F., Perin, G. & Jacob, R.G. (2007) Citronellal as Key Compound in Organic Synthesis. *Tetrahedron*. 63 (29), 6671-6712. doi:10.1016/j.tet.2007.03.159.
- Loh, F.S., Awang, R.M., Omar, D. & Rahmani, M. (2011) Insecticidal Properties of *Citrus hystrix* DC Leaves Essential Oil Against *Spodoptera*

- litura fabricius*. *Journal of Medicinal Plants Research*. 5 (16), 3739-3744.
- McMurry, S. (2008) *Organic Chemistry*. 7th ed. *Bemont, California, Brooks/Cole*.
- Mitra AK, A.D. & Karchaudhuri, N. (1999) Regeneration of Aldehydes from Bisulfite Addition Products in the Solid State Using Montmorillonite KSF Clay under Microwave Irradiation. *Journal of Chemical Research, Synopses*. (S), 560-561. doi:10.1039/A900309F.
- Mohammadpoor-Baltork, I., Mehdi Khodaei, M. & Ahankar, H. (2006) Selective Deprotection of Bisulfite Addition Products by  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Supported on Silica Gel Under Solvent-Free Conditions. *Letters in Organic Chemistry*. 3 (11), 872-876.
- Ngadiwiyan, Ismiyanto & Anam, K. (2004) Pemanjangan Sistem Terkonjugasi Sinamaldehyd dan Uji Aktivitas sebagai Bahan Aktif Tabir Surya. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. 7 (1), 24-29.
- Noveriza, R., Mariana, M., Yuliani, S. (2017) Keefektifan Formula Nanoemulsi Minyak Serai Wangi terhadap *Potyvirus* Penyebab Penyakit Mosaik pada Tanaman Nilam. *Bul. Littro*. 28, 47-56. doi: <http://dx.doi.org/10.21082/bullittro.v28n1>.
- Panthong, K., Srisud, Y., Rukachaisirikul, V., Hutadilok-Towatana, N., Voravuthikunchai, S.P. & Tewtrakul, S. (2013) Benzene, Coumarin and Quinolinone Derivatives from Roots of *Citrus hystrix*. *Phytochemistry*. 88, 79-84. doi:10.1016/j.phytochem.2012.12.013.
- Pushpakumari, K.N. (1987) Studies on Lemongrass Oil. *Cochin University of Science and Technology*.
- Srisukh, V., Tribuddharat, C., Nukoolkarn, V., Bunyapraphatsara, N., Chokeyphaibulkit, K., Phoomniyom, S., Chuanphung, S. & Srifuenfung, S. (2012) Antibacterial Activity of Essential Oils from *Citrus hystrix* (Makrut Lime) Against Respiratory Tract Pathogens. *Science Asia*. 38 (2), 212-217.
- Warsito, Utomo, E.P. & Ulfa, S.M. (2016) Effect of Hydration and Oxidation Reactions of The Chemical Composition of Kaffir lime (*Cytrus hystrix* DC.) Oil. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*. 5 (2), 55-60.
- Wulaningsih, A. (2010) *Formulasi Sediaan Gel Minyak Atsiri Buah Jeruk Purut (Citrus hystrix DC.) dan Uji Aktivitas Antibakteri terhadap Propionibacterium acne secara In Vitro*. Fakultas Farmasi, Universitas Muhammadiyah Surakarta.