

## PENGARUH SUHU OKSIDASI *ISOEUGENOL* PADA PEMBUATAN *VANILLIN* DENGAN OKSIDATOR *M-NITROBENZENE SULFONIC ACID SODIUM SALT*

Anis Marsela<sup>1</sup>, Irfan Purnawan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Jakarta, Jalan Cempaka Putih Tengah 27 Jakarta Pusat 10510

\*Corresponding Author: irfan.purnawan@umj.ac.id

### Abstrak

Permintaan akan *vanillin* semakin meningkat, sedangkan jumlah produk *vanillin* sendiri terbatas karena pembuatan *vanillin* dari batang tanaman *vanillin* memerlukan biaya yang cukup besar, sehingga diperlukan alternatif bahan baku lain untuk membuat *vanillin* secara sintesis salah satunya dari *isoeugenol* yang merupakan isomer dari *eugenol*. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan proses oksidasi yang dapat menghasilkan rendemen *vanillin* yang tinggi, mengetahui pengaruh dari variasi suhu terhadap kemurnian *vanillin* yang dihasilkan dari reaksi oksidasi *isoeugenol*. Pembuatan *vanillin* dari *isoeugenol* dilakukan dengan cara mengoksidasi *isoeugenol* menjadi *vanillin*. Pada penelitian ini akan dilakukan proses oksidasi dengan oksidator *Nitrobenzen Sulfonic Acid Sodium Salt* untuk mendapat kondisi optimum dalam percobaan ini dilakukan variasi suhu oksidasi 95 °C, 97,5 °C, 100 °C, 102,5 °C, 105 °C, 107,5 °C selama 1 jam. Proses pembuatan *vanillin* dari *isoeugneol* terdiri dari proses oksidasi, proses ekstraksi dengan menggunakan toluen, proses evaporasi untuk menguapkan toluen dan rekristalisasi untuk memurnikan kristal *vanillin*. Dari hasil penelitian diperoleh hasil bahwa suhu terbaik untuk reaksi oksidasi adalah 102,5 °C dengan kadar *vanillin* setelah reaksi oksidasi adalah 93,12% , sedangkan kadar kristal *vanillin* setelah rekristalisasi adalah 99,02% dan rendemen nya sebesar 82,70%.

**Kata kunci:** *Isoeugenol, Nitrobenzen Sulfonic Acid Sodium Salt, Oksidasi, Vanillin.*

### Abstract

Since it costs a lot of money to produce vanillin from the stems of the vanillin plant, there is a growing demand for vanillin products. However, alternative raw materials, such as isoeugenol, an isomer of eugenol, are required to produce vanillin synthetically. Finding an oxidation method that can create a high amount of vanillin is the goal of this study, as is figuring out how temperature changes affect the purity of vanillin generated by the isoeugenol oxidation reaction. Isoleugenol must undergo oxidation in order to transform into vanillin. To achieve ideal circumstances, the oxidation procedure in this study will be conducted using the oxidant Nitrobenzene Sulfonic Acid Sodium Salt. In this experiment, the oxidation temperature will be varied at 95 °C, 97.5 °C, 100 °C, 102.5 °C, 105 °C, 107.5 °C for 1 hour. The process of making vanillin from isoeugneol consists of an oxidation process, an extraction process using toluene, an evaporation process to evaporate the toluene and recrystallization to purify the vanillin crystals. From the research results, it was found that the best temperature for the oxidation reaction was 102.5 °C with the vanillin content after the oxidation reaction being 93.12%, while the vanillin crystal content after recrystallization was 99.02% and the yield was 82.70%.

**Keywords :** *Isoeugenol, Nitrobenzen Sulfonic Acid Sodium Salt, Oxidation, Vanillin*

## PENDAHULUAN

Salah satu bahan pengawet yang sangat umum digunakan adalah vanillin, yang digunakan untuk menyegarkan makanan, penyedap makanan, dan minuman, seperti gula-gula, permen karet, kue, roti, dan es krim. Di bidang pengawetan makanan, vanillin dapat digunakan sebagai antimikroba dan antioksidan. Karena strukturnya sebagai fenol tersubstitusi, vanillin juga memiliki potensi sebagai antioksidan. (Rubiyo, *et al.*, 2017)

Minyak cengkeh biasanya dijual di Indonesia secara mentah setelah sebagian diproses menjadi eugenol. Minyak cengkeh mengandung kadar eugenol antara 70 dan 96%, sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk sintesis berbagai senyawa lain yang lebih berharga, seperti benzil eugenol, benzil isoeugenol, metil eugenol, eugenol metil eter, eugenol etil eter, isoeugenol metil eter, vanillin, dan sebagainya. (Tohawa, 2012)

Minyak cengkeh ini menghasilkan eugenol yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan vanillin. Proses ini terdiri dari dua tahap: isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dan oksidasi isoeugenol menjadi vanillin. Isomerisasi isoeugenol menjadi tingkat komersial dilakukan dengan mereaksikannya dengan basa kuat seperti KOH dan NaOH sebagai katalis. Reaksi isomerisasi biasanya terjadi pada suhu tinggi (140 °C hingga 190 °C), dan berlangsung selama 5 hingga 7 jam. Menurut Kadarrohman (1994 dalam Riyanto *et al.*, 2015) dan Kadarrohman (1999 dalam Riyanto *et al.*, 2015) isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan KOH menghasilkan 93,71% isoeugenol.

Mulyono dan Hidayat, 2006 dalam Setyarini, 2010 menyatakan reaksi isomerisasi *eugenol*, dengan menggunakan katalis basa kuat tidak efisien karena diperlukan suhu yang tinggi serta waktu yang cukup lama. Kemudian berkembang metode isomerisasi *eugenol* menjadi *isoeugenol* dengan menggunakan pemanasan gelombang mikro (microwave) metode ini membutuhkan waktu reaksi yang lebih sedikit/singkat karena panas gelombang mikro dari microwave ini dapat mempercepat reaksi yang terjadi. Soesanto, 2006 dalam Riyanto, *et al.*, 2015 menggunakan gelombang mikro untuk isomerisasi *eugenol* dengan menggunakan katalis rhodium menghasilkan total konversi mencapai 95,3%.

Penelitian lain mengenai isomerisasi *eugenol* dengan gelombang mikro juga dilakukan oleh Kiswati, 2010 yang menyatakan reaksi isomerisasi *eugenol* dengan gelombang mikro menggunakan katalis Ni/Al-hidrotalsit kondisi reaksi optimum membutuhkan waktu 60 menit dan daya 500 Watt dapat mengkonversi *eugenol* menjadi *cis-isoeugenol* sebanyak 4,67 % dan *trans-isoeugenol* 29,27 %.

Dari Penelitian yang ada maka penelitian ini pembuatan *vanillin* akan langsung dibuat dari *isoeugenol* dengan oksidator (*m-Nitrobenzene Sulfonic Acid Sodium Salt*).

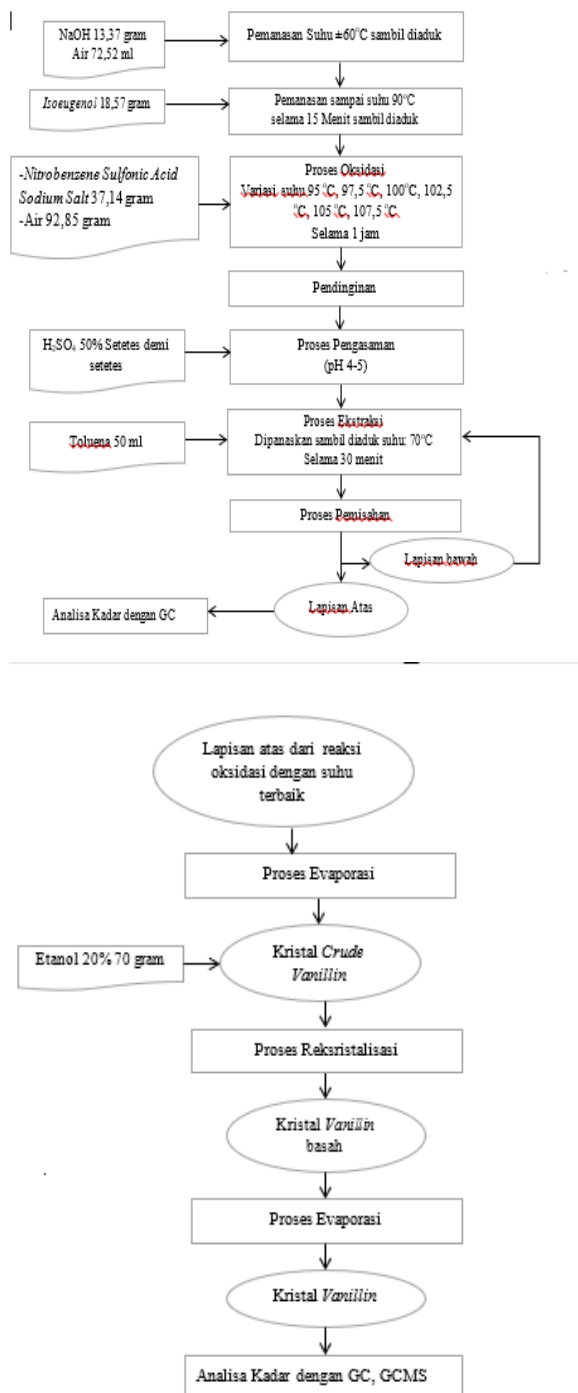
## METODE

### Bahan

- *Isoeugenol* 99,3% dari PT. Indesso Aroma
- *Nitrobenzen Sulfonic Acid Sodium Salt* dari Sulphochem Industries
- NaOH 99% Pellet for Analyst dari Merck Chemical
- Etanol dari Merck chemical
- Asam Sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dari Merck Chemical
- Toluena dari Merck Chemical

### Alat

- Neraca analitik
- Labu leher tiga 500 ml
- Heating Mantel
- Termometer
- Kondensor
- Erlenmeyer
- *Beaker glass* 250 ml
- corong pisah
- corong kaca
- spatula
- cawan porselen
- pipet ukur
- Gelas ukur 100 ml



Gambar 1. Diagram alirAlir Proses Pembuatan Vanillin

### Metode Analisa Data

Analisa data yang digunakan pada penelitian ini menggunakan metode regresi. Metode ini dipilih karena metode regresi biasa digunakan untuk menyelidiki atau memodelkan hubungan antara suatu variabel X dan Y. Metode ini terdiri dari berbagai model untuk mengetahui model yang

paling cocok padat dilihat dari nilai R square ( $R^2$ ) apabila nilai  $R^2$  semakin mendekati 1 maka model itulah yang paling cocok. Data yang diperoleh dari penelitian ini terlebih dahulu disajikan dalam grafik yang kemudian dicoba masing-masing model dan dipilih model yang paling cocok. Dalam penelitian ini variabel X adalah waktu reaksi sedangkan variabel respon Y adalah % kadar *vanillin*.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan *vanillin* dari *isoeugenol* dengan menggunakan oksidator *m-Nitrobenzene Sulfonic Acid Sodium Salt* dilakukan dengan mereaksikan *isoeugenol* terlebih dahulu dengan NaOH kemudian dioksidasi dengan *m-Nitrobenzene Sulfonic Acid Sodium Salt*. Proses oksidasi dilakukan perlakuan variasi suhu 95 °C, 97,5 °C, 100°C, 102,5 °C, 105 °C, 107,5 °C. Larutan hasil oksidasi tersebut kemudian diasamkan, lalu diekstraksi dan kemudian dilakukan pengambilan sampel untuk dicek kadarnya dengan menggunakan GC. Hasil pengujian kadar *vanillin* dengan GC pada masing-masing variasi waktu dapat dilihat pada tabel berikut:

Variasi Suhu Oksidasi (°C)	Waktu Oksidasi	Kadar Vanillin (%)	Kadar Isoeugenol (%)	
			Cis	Trans
95	1 Jam	9,5	7,43	82,43
97,5		82,79	7,95	7,74
100		88,24	5,56	3,55
102,5		93,12	2,79	2,93
105		94,01	2,2	2,41

Tabel 1 Hasil Pengujian Kadar Vanillin

Rendemen produk

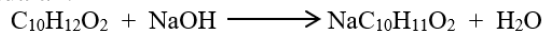
$$= \frac{\text{Bobot produk (gram)}}{\text{Bobot bahan baku (gram)}} \times 100\%$$

Rendemen produk

$$= \frac{15,51 \text{ gram} \times 99,02\% \text{ gram}}{18,57 \text{ gram}} \times 100\% \\ = 82,7 \%$$

Pada penelitian ini *isoeugenol* digunakan sebagai bahan baku utama untuk membuat *vanillin* dengan reaksi oksidasi. *Isoeugenol* sebelum

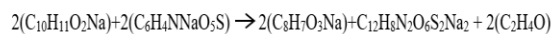
dioksidasi ditambahkan basa NaOH sehingga membentuk Na-*isoeugenolat*. Reaksi yang terjadi adalah:



*Isoeugenol*

Na-*isoeugenolat*

Na-*isoeugenolat* ini yang kemudian dioksidasi dengan menggunakan oksidator *nitrobenzene sulfonic acid sodium salt* membentuk Na-*Vanillat* oksidator ini dipilih karena lebih aman daripada oksidator nitrobenzen, reaksi tidak memerlukan suhu dan tekanan tinggi, pelarut yang digunakan lebih aman dibandingkan dengan nitrobenzen. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

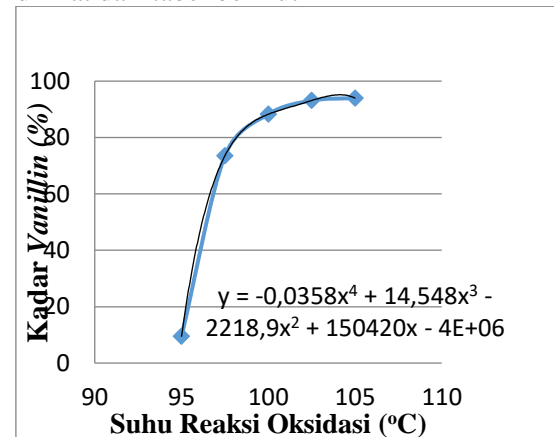


Na- <i>Isoeugenolat</i>	<i>m</i> -Nitrobenzene	Na- <i>Vanillat</i>	Senyawa	Acetaldehyde
	Sulfonic Acid		Azo-Benzene	
	Sodium Salt			

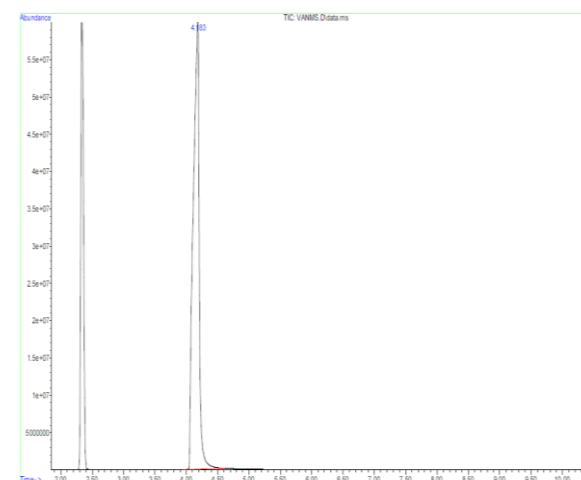
Kemudian campuran ini diekstrak dengan menggunakan toluen kemudian didiamkan sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah yang mengandung senyawa azo, sisa-sisa *vanillin* dan hasil samping reaksi lainnya diambil untuk diekstrak kembali. Proses ekstraksi dilakukan sebanyak 3x bertujuan untuk memaksimalkan jumlah *vanillin* yang terekstrak. Sedangkan lapisan atas yang mengandung *vanillin*, toluene, *isoeugenol*, *eugenol*, *terpen* dan senyawa azo yang ikut terlarut ditampung dan diambil sampel untuk pengujian kadar menggunakan GC.

Laju reaksi dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain suhu, waktu, katalis dan energi aktivasi. Dalam penelitian ini dilakukan variasi suhu untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap kadar *vanillin* yang dihasilkan. Berdasarkan analisa GC yang dilakukan terhadap larutan hasil ekstraksi yang disajikan dalam tabel 1 dengan variasi suhu dan lama reaksi 1 jam diketahui bahwa pada suhu 95°C kadar *vanillin* masih sangat sedikit yaitu 9,5% kadar *cis* dan *trans isoeugenol* masih tinggi yaitu 7,43% dan 82,43% hal ini menunjukkan bahwa pada suhu 95°C reaksi oksidasi berjalan lambat, pada suhu 97,5°C kadar *vanillin* sebanyak 82,78% sedangkan kadar *cis* dan *trans-isoeugenol* nya adalah sebesar 7,95% dan 7,74% menunjukkan pada suhu ini reaksi sudah berjalan lebih cepat daripada sebelumnya dan *trans-isoeugenol* telah banyak yang teroksidasi, pada suhu 100°C kadar *vanillin* sebanyak 88,24% sedangkan *cis* dan *trans-isoeugenol* sebanyak 5,56% dan 3,55% pada variasi suhu 102,5°C kadar *vanillin* sebanyak 93,12% sedangkan kadar *cis* dan *trans-*

*isoeugenol* sebanyak 2,79% dan 2,93% untuk variasi suhu 105°C kadar *vanillin* sebesar 94,01% sedangkan *cis* dan *trans-isoeugenol* sebanyak 2,2% dan 2,41%. Variasi suhu 107,5°C tidak dapat dilakukan karena suhu oksidasi tidak tercapai, hal ini dikarenakan pelarut yang digunakan untuk reaksi oksidasi adalah air yang memiliki titik didih 100°C. Grafik hubungan antara suhu oksidasi dengan kadar *vanillin* dapat dilihat dari tabel berikut ini



Gambar 2. Grafik Hubungan antara suhu oksidasi dengan kadar *vanillin*



Gambar 3. Kromatogram GC-MS kristal *Vanillin*

Dari data analisis tabel 1 diperoleh hasil kenaikan kadar *vanillin* optimum terjadi pada suhu 102,5°C dengan kadar *vanillin* sebesar 93,12%, pemilihan suhu 102,5°C karena kenaikan kadar *vanillin* pada suhu 105°C tidak signifikan, sehingga dipilih suhu optimum pada 102,5°C.

Larutan hasil ekstraksi dari suhu oksidasi optimum kemudian dilanjutkan ketahap berikutnya untuk mengetahui rendemen dan memperoleh hasil produk berupa kristal *vanillin*

yang lebih murni. Tahapannya terdiri dari evaporasi dan rekristalisasi. Pada tahapan evaporasi larutan hasil ekstraksi dipanaskan pada suhu 120°C untuk menguapkan toluen setelah semua toluen menguap tersisa kristal *vanillin* berwarna merah kehitaman.

Kemudian kristal *crude vanillin* tersebut diproses rekristalisasi dengan melarutkan kembali kristal dalam etanol sambil dipanaskan, dibagian bawah terdapat komponen yang tidak larut, kemudian dipisahkan terlebih dahulu dengan dekantasi, kemudian supernatan dipindahkan ke wadah yang lain selanjutnya diturunkan suhunya dengan cara memasukkan beaker ke dalam *freezer* setelah terbentuk kristal dipisahkan dengan cara penyaringan dan kemudian dikeringkan dalam oven. Hasil dari rekristalisasi ini berupa kristal *vanillin* berwarna kekuningan berbentuk jarum, yang kemudian ditimbang dan diambil sampel untuk dianalisa kemurniannya menggunakan GC dan GS-MS. Dari hasil analisa diperoleh data kemurnian *vanillin* hasil rekristalisasi adalah 99,02% dengan rendemen sebesar 82,7%. Hasil rendemen ini lebih rendah dari patent yaitu 90%, *loss* produk ini kemungkinan dikarenakan beberapa hal antarlain proses ekstraksi tidak sempurna, sebagian *vanillin* ikut menguap saat proses evaporasi toluen, saat proses rekristalisasi ada *vanillin* yang terlarut dalam pelarut ( tidak mengkristal kembali ).

## DAFTAR PUSTAKA

- Fiecchi, A., Nano, G. M., Cabella, P., & Cicognani, G. (1967). *United States of America Patent No. US3544621*.
- Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (2004). *Encyclopedia of Chemical Technology Vol.5 5th Edition*. Wiley.
- Kiswati, E. (2010). Isomerisasi *Eugenol* Menggunakan Katalis Ni/Al-Hidrotalsit Dengan Radiasi Gelombang Mikro. Skripsi - Universitas Sebelas Maret Surakarta.
- Pratiwi, R. A. (2011). Reaksi Oksidasi Katalitik *Isoeugenol* Menjadi *Vanili* Dengan Menggunakan Katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. Skripsi - Universitas Indonesia.
- Pratomo, D. S., & Zumi, E. (2015). Analisis Regresi Dan Korelasi Antara Pengunjung Dan Pembeli Terhadap Nominal Pembelian Di Indomaret Kedungmundu Semarang Dengan

Metode Kuadrat Terkecil. Universitas Dian Nuswantoro.

- Priyosetyoko, S., & Cahyono, E. (2014). Transformasi *Eugenol* Menjadi *Isoeugenol Asetat* Melalui Isomerisasi Dan Asetilasi. *Indonesian Journal of Chemical Science Vol 3 No.3*.
- Riyanto, et al. (2015). Isomerisasi *Eugenol* Menjadi *Isoeugenol* Dengan Metode Sonikasi. *Jurnal Kimia Kemasan Vol.37 No.1*, 37-44.
- Rubiyanto, D. (2017). Metode Prinsip dasar, praktikum dan pendekatan pembelajaran kromatografi. Yogyakarta: Deepublish.
- Sigma Aldrich. (2019). *MSDS Sodium 3-nitrobenzenesulfonate*. Sigma-Aldrich.
- Soebagio. (2012). Penelusuran banjir dengan metode regresi polinomial. *Prosiding seminar nasional Aplikasi Teknologi Prasarana Wilayah ( ATPW )*.
- Speight, J. G. (2002). *Chemical and process design handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Tohawa, J. (2012). Manfaat *Eugenol* Cengkeh Dalam Berbagai Industri Di Indonesia. Sukabumi: Balai Penelitian Tanaman Industri dan Penyegar.