ISOMERISASI α-PINENA MINYAK TERPENTIN DENGAN KATALIS TCA/ZEOLIT ALAM MENGGUNAKAN *MICROWAVE*

SKRIPSI
disusun sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia

Oleh
Desi Purnama Sari
4311413047

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2017

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis dalam Skripsi ini benar-benar hasil karya saya sendiri, bukan jiplakan dari karya tulis orang lain, baik sebagian atau seluruhnya. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam Skripsi ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, Agustus 2017

Desi Purnama Sari
NIM. 4311413047

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke Sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 14 Agustus 2017

Pembimbing I,	Pembimbing II,
Dr. Nanik Wijayati, M.Si	Dr. Sri Mursiti, M.Si
NIP. 196910231996032002	NIP. 196709131999032001

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Isomerisasi α-Pinena Minyak Terpentin Dengan Katalis TCA/Zeolit alam Menggunakan *Microwave*

disusun oleh

Desi Purnama Sari

4311413047

telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Skripsi FMIPA UNNES pada tanggal: 15 Agustus 2017

Panitia:

Ketua

Prof. Dr. Zaenuri, S.E, M.Si,Akt
NIP. 196412231988031001

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

Dr. Jumaeri, M.Si
NIP. 196210051993031002

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Anggota Penguji/
Pembimbing II

Dr. Sri Mursiti, M.Si
NIP. 196709131999032001

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

Motto

- "Dan hanya kepada Tuhanmulah hendaknya kamu berharap."
  (QS Al-Insyirah [94]: 8)
- "Janganlah kamu bersikap lemah, dan janganlah (pula) kamu bersedih hati, padahal kamulah orang-orang yang paling tinggi (derajatnya), jika kamu orang-orang yang beriman." (QS. Al-Imran [3]: 139)

Persembahan

Skripsi ini kupersembahkan untuk:

- Ibu dan Bapakku tercinta
- Kakak-kakakku tersayang beserta keluarga
- Sahabat-sahabat kesayangan
- Teman-teman seperjuangan angkatan 2013

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi dengan judul **Isomerisasi α-Pinena Minyak Terpentin Dengan Katalis TCA/Zeolit alam Menggunakan *Microwave.***

Selama proses penelitian dan penyusunan skripsi ini, penulis mengucapkan terimakasih dan penghargaan yang tulus atas bantuan, saran dan bimbingan dari berbagai pihak. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang.
2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNNES beserta jajarannya.
3. Kepala Laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah memberikan izin penelitian.
4. Dr. Nanik Wijayati, M.Si selaku Dosen Pembimbing I yang telah membagikan ilmu, memberikan bimbingan dan arahan dengan penuh kesabaran sehingga Skripsi ini dapat terselesaikan.
5. Dr. Sri Mursiti, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan masukan dan bimbingan selama penyusunan Skripsi ini.
6. Dr. Jumaeri, M.Si selaku Dosen Penguji Utama yang telah memberikan saran, evaluasi, dan pengarahan dalam penulisan Skripsi ini.
7. Bapak/Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah membekali ilmu pengetahuan selama penulis mengikuti pendidikan di kampus UNNES.
8. Teknisi dan laboran di Laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah membantu dalam penelitian.
9. Teman-teman seperjuangan Kimia Angkatan 2013 Rombel 2 dan segenap Keluarga Besar Jurusan Kimia FMIPA UNNES.
10. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian Skripsi ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Semoga Skripsi ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan semua pihak yang membutuhkan serta dapat memberikan kontribusi positif bagi perkembangan ilmu pengetahuan dalam dunia penelitian.

Semarang, Agustus 2017

Penulis

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRAK

Sari, Desi Purnama. 2017. *Isomerisasi α-pinena Minyak Terpentin Dengan Katalis TCA/Zeolit alam Menggunakan Microwave*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing I : Dr. Nanik Wijayati, M.Si., Pembimbing II : Dr. Sri Mursiti, M.Si.

Usaha untuk meningkatkan nilai ekonomis minyak terpentin adalah dengan melakukan transformasi α-pinena menjadi derivatnya melalui reaksi isomerisasi. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui proses preparasi dan karakterisasi katalis TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam dalam reaksi isomerisasi, mengetahui pengaruh daya *microwave* dan waktu reaksi terhadap hasil reaksi, dan mengetahui kondisi terbaik yang terjadi dalam reaksi. Reaksi isomerisasi menggunakan dua katalis yaitu TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam. Karakterisasi katalis meliputi analisis kristalinitas dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan uji keasaman dengan metode gravimetri. Reaksi isomerisasi dilakukan di dalam *microwave* dengan direaksikan 10 mL minyak terpentin dan 1 g katalis. Reaksi dilakukan dengan variasi daya *microwave* 320, 480, 640, dan 800 watt dan variasi waktu reaksi 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Senyawa hasil reaksi diuji menggunakan IR, GC, dan GC-MS. Dari hasil penelitian diperoleh hasil isomer berupa kamfena, 3-karena, α-terpinena, limonena, p-simena, γ-terpinena, dan terpinolen. Daya *microwave* yang digunakan berpengaruh pada peningkatan konsentrasi senyawa isomer yang dihasilkan, sedangkan waktu reaksi berpengaruh terhadap peningkatan konversi α-pinena menjadi senyawa isomernya. Kondisi paling baik dalam penelitian ini adalah pada daya *microwave* 640 watt dan waktu reaksi 60 menit menggunakan katalis H-Zeolit alam dengan konversi α-pinena sebesar 95,30 % dengan selektivitas kamfena sebesar 22,70 % .

Kata kunci : α-pinena, reaksi isomerisasi, *microwave*

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRACT

Sari, Desi Purnama. 2017. Isomerization *α*-pinene on Turpentine Oil with TCA/Natural Zeolite Catalyst using Microwave. Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Supervisor I:Dr. Nanik Wijayati, M.Si., Supervisor II: Dr. Sri Mursiti, M. Si.

Efforts to increase the economic value of turpentine oil is to do the transformation of α-pinena into its derivation through isomerization reaction. The purpose of this research is to know the process of the preparation and characterization of catalysts TCA/Natural zeolite and H-Natural Zeolite catalyst on the isomerization reactions, knowing the influence of microwave power and time of reaction to the results of the reaction and knowing the best conditions that occur in the reaction. Catalytic isomerization reaction using two catalysts, namely TCA/natural zeolite and H-Natural Zeolite. Characterization of the catalyst include analysis of crystallinity by x-ray Diffraction (XRD) and test the acidity of the gravimetric method. Isomerization reaction is done in the microwave with 10 mL of turpentine oil is reacted and 1 g of catalysts. The reaction is conduct by the variation of the microwave power 320, 480, 640, and 800 watts and variation of reaction time of 15, 30, 45, 60, and 90 minutes. The reaction proceeds of compounds tested using IR, GC, and GC-MS The result of the study gained the isomer result such as kamfena, 3-karena, *α*-terpinena, limonena, p-simena, y-terpinena, and terpinolen. Power microwave used effect on the increase in the concentration of the compound isomers are produced, whereas the reaction time to increase the conversion of α-pinena into a isomer compound. Most excellent condition in this study is on the microwave power 640 watt and 60 minutes using a reaction representatively using H-Natural Zeolite catalyst. It also found the conversion *α*-pinene of 95.30 % and selectivity kamfena of 22.70%.

Keywords: *α*-pinene, isomerization reaction, *microwave*

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN DEPAN i
PERNYATAAN ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING iii
PENGESAHAN iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN v
KATA PENGANTAR vi
ABSTRAK viii
DAFTAR ISI x
DAFTAR TABEL xiii
DAFTAR GAMBAR xiv
DAFTAR LAMPIRAN xv
BAB 1 PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Rumusan Masalah 5
1.3. Tujuan 5
1.4. Manfaat 6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA 7
2.1. Minyak Terpentin 7
2.2. Senyawa α-pinena 9
2.3. Katalis 10
2.4. Zeolit alam 12
2.5. Asam Trikloroasetat (TCA) 14
2.6. TCA/Zeolit alam 16
2.7. Reaksi Isomerisasi 17
2.8. *Microwave* 20
2.8.1. Prinsip Dasar Mekanisme Reaksi dengan Metode Iradiasi *Microwave* 20
2.8.2. Pengaruh Iradiasi *Microwave* terhadap Laju Reaksi 21

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2.9. Analisis dan Karakterisasi 22
2.9.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD) 22
2.9.2. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) 22
2.9.3. *Gas Chromatography* (GC) 24
BAB 3 METODE PENELITIAN 26
3.1. Tempat Penelitian 26
3.2. Populasi dan Sampel 26
3.3. Variabel Penelitian 26
3.3.1. Variabel Bebas 26
3.3.2. Variabel Terikat 27
3.3.3. Variabel Terkendali 27
3.4. Alat dan Bahan 27
3.4.1. Alat Penelitian 27
3.4.2. Bahan Penelitian 27
3.5. Prosedur Penelitian 28
3.5.1. Perlakuan Awal Zeolit alam 28
3.5.2. Aktivasi Zeolit alam 28
3.5.3. Kalsinasi Katalis 29
3.5.4. Pengembahan TCA pada H-Zeolit alam 29
3.5.5. Uji Keasaman Zeolit 29
3.5.6. Perlakuan Awal Minyak Terpentin 30
3.5.7. Reaksi Isomerisasi α-pinena menggunakan *Microwave* 30
3.6. Analisis Data 31
BAB 4 HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHAN 32
4.1. Preparasi Katalis.....33
4.1.1. Perlakuan awal Zeolit alam 33
4.1.2. Aktivasi Zeolit alam 33
4.1.3. Karakterisasi katalis TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam 36
4.2. Identifikasi Senyawa α-pinena dalam Minyak Terpentin 40
4.3. Reaksi Isomerisasi α-pinena.....42

4.3.1. Efek daya pada isomerisasi α-pinena dengan katalis TCA/Zeolit alam 43
4.3.2. Efek daya pada isomerisasi α-pinena dengan katalis H-Zeolit alam 49
4.3.3. Analisis hasil reaksi isomerisasi α-pinena menggunakan GC-MS 55
BAB 5 PENUTUP 61
5.1. Simpulan 61
5.2. Saran 62
DAFTAR PUSTAKA 63
LAMPIRAN 68

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 2.1. Sifat minyak terpentin 8
Tabel 2.2. Sifat senyawa α-pinena 10
Tabel 4.1. Hasil penentuan jumlah situs asam dalam katalis.....38
Tabel 4.2. Sifat fisik minyak terpentin 40
Tabel 4.3. Interpretasi kromatogram α-pinena 42
Tabel 4.4. Hasil reaksi isomerisasi dengan katalis TCA/Zeolit alam 44
Tabel 4.5. Konversi α-pinena dan selektivitas kamfena dengan katalis TCA/Zeolit alam 48
Tabel 4.6. Konversi α-pinena dan selektivitas kamfena pada waktu reaksi 60 menit dengan katalis TCA/Zeolit alam 48
Tabel 4.7. Hasil reaksi isomerisasi dengan katalis H-Zeolit alam 49
Tabel 4.8. Konversi α-pinena dan selektivitas kamfena dengan katalis H-Zeolit alam 52
Tabel 4.9. Konversi α-pinena dan selektivitas kamfena pada waktu reaksi 60 menit dengan katalis H-Zeolit alam 52
Tabel 4.10. Hasil analisis menggunakan GC-MS 56

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1. Komponen minyak terpentin 8
Gambar 2.2. Struktur α-pinena 9
Gambar 2.3. Struktur asam trikloroasetat 14
Gambar 2.4. Mekanisme Reaksi H-Zeolit alam dengan α-pinena 19
Gambar 2.5. Jalur Isomerisasi α-pinena 19
Gambar 4.1. Perbandingan difraktogram Zeolit alam, H-Zeolit alam, dan TCA/Zeolit alam 36
Gambar 4.2. Spektrum IR uji keasaman 39
Gambar 4.3. Spektrum IR minyak terpentin 40
Gambar 4.4. Hasil analisis GC minyak terpentin 41
Gambar 4.5. Perbandingan hasil analisis IR dari berbagai daya *microwave* dengan katalis TCA/Zeolit alam 45
Gambar 4.6. Perbandingan hasil analisis IR dari berbagai daya *microwave* dengan katalis H-Zeolit alam 50
Gambar 4.7. Mekanisme reaksi isomerisa α-pinena 55
Gambar 4.8. Spektrum massa kamfena 56
Gambar 4.9. Skema fragmentasi kamfena 57
Gambar 4.10. Spektrum massa 3-karena 57
Gambar 4.11. Skema fragmentasi 3-karena 58
Gambar 4.12. Spektrum massa limonena 58
Gambar 4.13. Skema fragmentasi limonena 59
Gambar 4.14. Spektrum massa p-simena 59
Gambar 4.15. Skema fragmentasi p-simena 59

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran 1. Diagram Kerja Penelitian 68
Lampiran 2. Dokumentasi Penelitian.....75
Lampiran 3. Kromatogram GC α-Pinena.....76
Lampiran 4. Spektrum IR α-Pinena 77
Lampiran 5. Difraktogram XRD Zeolit alam.....78
Lampiran 6. Difraktogram XRD H-Zeolit alam 80
Lampiran 7. Difraktogram XRD TCA/Zeolit alam.....81
Lampiran 8. Spektrum IR Katalis H-Zeolit alam.....82
Lampiran 9. Spektrum IR Katalis TCA/Zeolit alam.....83
Lampiran 10. Spektrum IR Hasil Uji Keasaman Katalis H-Zeolit alam.....84
Lampiran 11. Spektrum IR Hasil Uji Keasaman Katalis TCA/Zeolit alam.....85
Lampiran 12. Kromatogram GC Hasil Reaksi Daya 640 watt Waktu 60 menit....86
Lampiran 13. Spektrum IR Hasil Reaksi Daya 640 watt Waktu 60 menit 87
Lampiran 14. Kromatogram GC-MS Hasil Reaksi Daya 640 watt Waktu 60 menit 88
Lampiran 15. Cara Perhitungan Uji Keasaman, % Konversi α-Pinena, dan % Selektivitas Kamfena.....89

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 1
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Negara Indonesia merupakan negara yang sangat kaya dengan sumber daya alam, salah satunya adalah sektor kehutanan. Sektor kehutanan memiliki sumber daya alam yang bersifat multifungsi. Hal ini karena selain hasil hutan berupa kayu, sektor kehutanan juga memiliki hasil hutan bukan kayu (HHBK) yang sangat beragam. Pada saat ini pemerintah Indonesia mengurangi produk hasil hutan kayu karena adanya *global climate change*, dengan demikian pemanfaatan produk hasil hutan bukan kayu yang sedang dimaksimalkan (Daryono, 2015).

Salah satu hasil hutan bukan kayu yang memiliki potensi yang besar dalam pemanfaatannya adalah tanaman *Pinus Merkusii*. *Pinus Merkusii* merupakan sumber penghasil getah pinus yang digunakan untuk memproduksi gondorukem dan minyak terpentin. Minyak terpentin di negara Indonesia diproduksi sebanyak 15.218 ton/tahun dengan harga Rp. 24.500/kg pada tahun 2013 berdasarkan informasi dari Indofresh, dengan pemasaran di pasar India, Jepang, Spanyol, Amerika Serikat, Jerman, Inggris, dan Singapura (Daryono, 2015).

Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85 % α-pinena, kurang dari 1 % kamfena, 1-3 % β-pinena, 10-18 % 3-carena dan 1-3 % limonene. Komponen α-pinena dan β-pinena yang berasal dari minyak terpentin yang diproses lebih lanjut mempunyai nilai ekonomis yang lebih tinggi dari sebelumnya (Adhiati *et al.*, 2014).

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Adawiyah (2015) menjelaskan transformasi α-pinena menjadi senyawa turunan dari minyak terpentin dapat meningkatkan nilai ekonomis dari minyak terpentin. Usaha yang dilakukan salah satunya adalah dengan melakukan reaksi hidrasi senyawa α-pinena (Wijayati *et al.*, 2011; Wijayati *et al.*, 2012; Wijayati *et al.*, 2014; Daryono, 2015; Pratigno *et al.*, 2015; Avila *et al.*, 2015).

Senyawa α-pinena merupakan komponen utama dari minyak terpentin. Senyawa α-pinena atau 2,6,6-trimetil bisiklo [3.1.1]-2-heptena dengan rumus molekul $C_{10}H_{16}$ adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpentin (Nugroho, 2013). Sintesis beberapa senyawa berbahan dasar α-pinena menghasilkan terpineol, kamfer, bornil klorida, dan kamfena dalam skala industri memiliki harga jual yang tinggi (Masruri *et al.*, 2014). Senyawa α-pinena dapat diubah secara kimia menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa yang lebih berguna melalui reaksi adisi, reaksi hidrasi, dan reaksi isomerisasi (Jozef- Zsolt, 2011).

Handayani *et al.* (2015) mengemukakan isomerisasi α-pinena dapat menghasilkan senyawa bisiklik, monosiklik, atau produk lainnya. Produk bisiklik seperti kamfena dan trisiklena, sedangkan produk monosiklik seperti limonena, p-simena, dan terpinolena. Hasil intermediet dari isomerisasi α-pinena ini digunakan sebagai bahan pewangi, kosmetik, makanan, farmasi, perasa, dan pelarut (Wang *et al.*, 2010).

Pada reaksi kimia, katalis homogen tidak dapat digunakan kembali karena tidak stabil, selain itu proses pemisahan katalis dari produknya banyak mengalami kendala karena keduanya berada dalam satu fase. Avila *et al.* (2010) menyatakan

bahwa penggunaan katalis homogen mengakibatkan penguraian terhadap produk reaksi karena katalis homogen tersebut ikut berperan dalam reaksi. Hal ini dapat diatasi dengan menggunakan katalis padat heterogen. Katalis heterogen dapat digunakan sebagai alternatif dengan peluang positif terkait peningkatan hasil dan selektivitas proses yakni melalui reaksi isomerisasi α-pinena (Reddy *et al.*, 2005).

Kelebihan katalis heterogen dibandingakan dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis (Kurnia, 2007). Penelitian mengenai katalis heterogen saat ini sangat berkembang diantaranya dilakukan Nugroho *et al.* (2013); Kartika dan Widyaningsih (2012); Adhiati *et al.* (2014); Wijayati *et al.* (2013). Penggunaan katalis padat lebih ramah lingkungan dibandingkan katalis asam cair, karena limbah yang dibuang tidak membahayakan lingkungan sekitar (Nuritasari, 2014). Katalis heterogen dalam bentuk padat yang biasa digunakan adalah zeolit yang diembankan logam aktif. Menurut Li *et al.* (2008) zeolit mempunyai aktivitas katalis yang tinggi, tidak mudah menggumpal, mempunyai porositas yang besar, stabil terhadap suhu tinggi, serta keberadaan zeolit di Indonesia cukup melimpah dan relatif murah sehingga zeolit berpotensi dijadikan katalis. Berdasarkan proses pembuatannya, zeolit dibagi dua yaitu Zeolit alam dan Zeolit sintesis. Zeolit alam memiliki kelebihan yaitu memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Yuanita, 2010).

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Asam trikloroasetat (TCA) banyak digunakan sebagai katalis dalam transformasi α-pinena terutama dalam proses hidrasi. Reaksi hidrasi α-pinena telah dilakukan Wijayati (2011) menggunakan katalis zeolit-Y yang diembankan TCA dan menghasilkan konversi sebesar 66 % dengan selektivitas untuk α-terpeniol sebesar 55 %. Penelitian lain dilakukan Nuritasari (2014) dalam mengubah senyawa α-pinena menjadi senyawa α-terpeniol dengan penambahan variasi jumlah katalis TCA/Zeolit alam. Reaksi dengan jumlah penambahan katalis TCA/Zolit alam 200, 400, dan 600 mg menghasilkan senyawa α-terpeniol dengan kadar masing-masing sebesar 18,67 %, 37,92 %, dan 58,27 %. Hasil transformasi senyawa yang menggunakan katalis TCA dapat diaplikasikan ke hal lain seperti yang dilakukan Ariani (2015) yang menggunakan TCA/Zeolit alam dalam menghidrasi α-pinena menjadi α-terpeniol dan diuji hasil hidrasi sebagai antibakteri, hasilnya menunjukkan semua produk hidrasi mampu menghambat pertumbuhan *Escherichia coli.*

Gelombang mikro (*microwave*) merupakan salah satu gelombang elektromagnetik yang mempunyai daerah radiasi di antara radiasi infra merah dan gelombang radio. Penggunaan gelombang mikro pada reaksi kimia termasuk penerapan dari pendekatan *green chemistry*. *Green chemistry* merupakan suatu pendekatan dalam mengembangkan dan merancang proses kimia yang mengurangi atau menghilangkan penggunaan dan pembentukan zat yang berbahaya terhadap lingkungan serta meminimakan penggunaan pelarut (Susanti, 2016).

Metode pemanasan dengan gelombang mikro ini memiliki banyak keunggulan, seperti waktu reaksi lebih cepat, produk lebih bersih, selektivitas lebih

tinggi, dan hasil yang lebih baik. Hal ini menjadi alternatif utama untuk memperoleh hasil sintesis dari berbagai senyawa organik yang lebih efisien, dengan operasional yang sederhana dan kondisi reaksi yang ringan (Bhuiyan *et al.*, 2011). Reaksi kimia yang menggunakan gelombang mikro dapat dilakukan tanpa pelarut. Pereaksi diadsorpsikan pada permukaan alumina, silika gel, *clay,* dan lain-lain (Rudyanto *et al.*, 2006).

Berdasarkan latar belakang di atas, penulis tertarik untuk membuat karya tulis ilmiah tentang reaksi isomerisasi α-pinena dengan katalis TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam menggunakan *microwave.*

1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana preparasi dan karakteristik dari TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam sebagai katalis dalam reaksi isomerisasi α-pinena ?
2. Bagaimana pengaruh daya *microwave* dan waktu reaksi terhadap hasil reaksi isomerisasi α-pinena ?
3. Bagaimana kondisi optimum untuk menghasilkan produk terbaik hasil reaksi isomerisasi α-pinena ?

1.3. Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Mengetahui proses preparasi dan karakteristik dari TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam sebagai katalis dalam reaksi isomerisasi isomerisasi α-pinena.

2. Mengetahui pengaruh daya *microwave* dan waktu reaksi terhadap hasil reaksi isomerisasi α-pinena.
3. Mengetahui kondisi optimum untuk menghasilkan produk terbaik hasil reaksi isomerisasi α-pinena.

1.4. Manfaat

Manfaat yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah :

1. Bagi Peneliti
   a. Mengembangkan pengetahuan mengenai penggunaan katalis TCA/Zeolit alam dan H-Zeolit alam untuk reaksi isomerisasi α-pinena.
   b. Mengembangkan pengetahuan mengenai proses reaksi isomerisasi α-pinena melalui pemanasan dengan gelombang mikro.
2. Bagi Pengembangan IPTEK

Hasil penelitian ini diharapkan bermanfaat sebagai acuan dalam pengembangan katalisis reaksi organik dan reaksi menggunakan *microwave* untuk meningkatkan nilai ekonomi bahan alam seperti minyak terpentin.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 2
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Minyak Terpentin

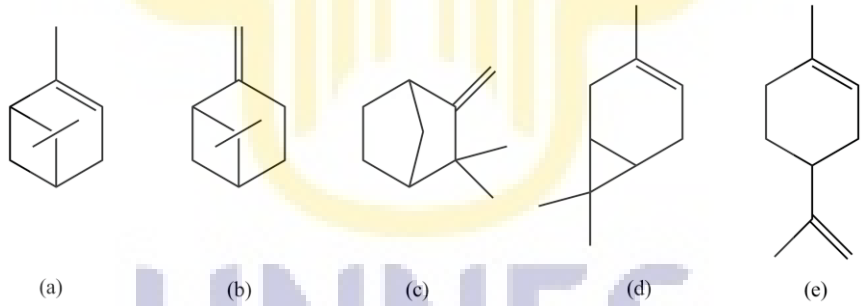
Pinus Merkusii merupakan satu-satunya jenis pinus yang tumbuh asli di Indonesia. *Pinus Merkusii* termasuk dalam jenis pohon serba guna yang terus menerus dikembangkan dan diperluas penanamannya pada masa mendatang untuk penghasil kayu, produksi getah, dan konservasi lahan. Luas hutan pinus di Indonesia sekitar 5.521.985 ha, tersebar di NAD, Jambi, Sumatera Utara, Sumatera Barat, Lampung, Jawa Barat, Jawa Tengah, Jawa Timur dan Sulawesi. Hampir semua bagian pohonnya dapat dimanfaatkan, antara lain batangnya dapat disadap untuk diambil getahnya. Getah tersebut diproses lebih lanjut menjadi gondorukem dan terpentin. Gondorukem dapat digunakan sebagai bahan untuk membuat sabun, resin, dan cat. Terpentin digunakan untuk bahan industri parfum, obat-obatan, dan desinfektan (Daryono, 2015).

Getah pinus (*collophony*) merupakan substansi yang transparan, kental, dan memiliki daya rekat. Getah yang dihasilkan *Pinus Merkusii* digolongkan sebagai oleoresin. Oleoresin merupakan cairan asam-asam resin dalam terpentin yang menetes ke luar apabila saluran resin pada kayu atau kulit pohon jenis daun jarum tersayat atau pecah. Minyak terpentin adalah minyak eteris yang diperoleh sebagai hasil sampingan dari pembuatan gondorukem. Minyak terpentin secara tradisional digunakan sebagai pelarut atau pembersih cat, pernis, dan lain-lain. Minyak

terpentin saat ini banyak digunakan sebagai disinfektan dan bahan baku industri farmasi (Daryono, 2015).

Minyak terpentin termasuk dalam kategori minyak atsiri hidrokarbon yang mempunyai sifat-sifat seperti larut dalam alkohol, eter, kloroform, asam asetat glasial, serta bersifat optis aktif (Muharani *et al.*, 2013).

Minyak terpentin Indonesia mengandung (a) 65-85 % α-pinena, (b) 1-3 % β-pinena, (c) kurang dari 1 % kamfena, (d) 10-18 % 3-carena, dan (e) 1-3 % limonene (Utami *et al.*, 2011; Haneke, 2002). Komponen tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.1. (Haneke, 2002). Komponen α-pinena dan β-pinena yang berasal dari minyak terpentin dan diproses lebih lanjut mempunyai nilai ekonomis yang lebih tinggi dari sebelumnya (Adhiati *et al.*, 2014).



Gambar 2.1. Komponen minyak terpentin (Haneke, 2002)

Sifat minyak terpentin disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat minyak terpentin

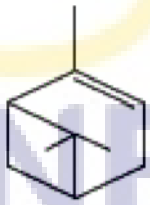
Sifat	Keterangan
Penampakan fisik	Cairan tak berwarna
Titik didih	150 – 160 ºC
Titik lebur	-60 sampai -50 ºC
Densitas	0,854 – 0,868 g/cm^3
Kelarutan dalam air	Tidak larut (larut dalam benzena, kloroform, eter, petroleum eter, minyak)
Bau	Memiliki bau khas

Sumber : SNI minyak terpentin

2.2. Senyawa α-Pinena

Golongan senyawa monoterpena yang terdapat dalam minyak terpentin salah satunya adalah α-pinena. Senyawa α-pinena adalah senyawa hidrokarbon tak jenuh yang mempunyai 10 atom karbon dimana satuan terkecil dalam molekulnya disebut isoprena. Senyawa monoterpena digunakan secara luas dalam industri parfum karena baunya menarik, berat molekulnya rendah, dan volalitasnya tinggi (Sastrohamidjojo, 2004).

Senyawa α-pinena merupakan komponen utama dari minyak terpentin. Senyawa α-pinena atau 2,6,6-trimetil bisiklo [3.1.1]-2-heptena dengan rumus molekul $C_{10}H_{16}$ adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpentin. Rumus strukturnya terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksena, sehingga α-pinena termasuk bisiklis.



Gambar 2.2. Struktur α-pinena (Nugroho, 2013)

Senyawa α-pinena mempunyai kegunaan yang penting sebagai campuran dalam pembuatan lilin, sintesis kamfer, pembuatan geraniol, dan sebagainya. Senyawa α-pinena bila terkena cahaya dapat mengalami autooksidasi, dan untuk menstabilkan dapat dilakukan dengan menambah hidrokuinon (Nugroho, 2013).

Sifat senyawa α-pinena ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Sifat senyawa α-pinena

Sifat	Keterangan
Rumus molekul	$C_{10}H_{16}$
Kenampakan	Tidak berwarna
Densitas (20 ºC)	0,858 g/mL
Titik lebur	-64 ºC, 209 K, -83 ºF
Titik didih	155 ºC, 428 K, 311 ºF
Kelarutan dalam air	Sukar larut
Indeks bias	1,4656

Berdasarkan rumus struktur pada Gambar 2.2 dapat dilihat bahwa α-pinena mempunyai ikatan rangkap dua sehingga dapat dijadikan senyawa dasar untuk dikonversi menjadi senyawa lain (Nugroho, 2013). Sintesis beberapa senyawa berbahan dasar α-pinena menghasilkan terpineol, kamfer, bornil klorida, dan kamfena dalam skala industri memiliki harga jual yang tinggi (Masruri *et al.*, 2014).

2.3. Katalis

Katalis merupakan suatu substansi yang dapat mempercepat tercapainya kondisi kesetimbangan antara reaktan dan produk reaksi dan tanpa terlibat secara permanen dalam reaksi yang terjadi. Katalisator terdiri atas dua jenis yaitu katalisator homogen dan katalisator heterogen. Pengertian katalis homogen merupakan katalis yang fasanya sama dengan fasa dari reaktan, sedangkan katalis heterogen merupakan katalis yang fasanya berbeda dengan fase reaktan (Sugiyarto, 2012).

Karakter utama dari katalis heterogen dapat dilihat dari 3 parameter berikut : aktivitas, selektifitas, dan stabilitas atau perilaku deaktivasi (Fatimah, 2013). Aktivitas katalis adalah suatu kemampuan yang dimiliki katalis dalam

mempercepat tercapainya kesetimbangan. Aktivitas katalis dinyatakan dalam Ton yaitu menyatakan banyaknya reaktan yang terkonversi atau produk yang dihasilkan dari sejumlah reaktan awal yang digunakan dalam waktu tertentu dan per berat katalis. Selektivitas reaksi adalah bagian dari reaktan yang dikonversikan untuk membentuk produk yang diinginkan. Selektivitas dinyatakan dalam rasio jumlah produk yang diinginkan terhadap reaktan yang terkonversi dari sebuah reaksi. Deaktivasi katalis merupakan peristiwa penurunan atau hilangnya aktivitas katalis seiring dengan waktu pemakaian (Fatimah, 2013).

Proses katalis heterogen lebih kompleks dibandingkan dengan katalis homogen, karena katalis yang digunakan berbeda fasanya dengan reaktan, sehingga katalis tidak terdistribusi secara merata dalam medium reaksi. Mekanisme katalis heterogen meliputi lima langkah (Kurnia, 2007), yaitu :

a. Transport reaktan ke katalis,
b. Interaksi reaktan-reaktan dengan katalis (adsorpsi),
c. Reaksi dari spesi-spesi yang teradsorpsi menghasilkan produk reaksi,
d. Desorpsi produk dari katalis,
e. Transport produk menjauhi katalis.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Tahap a dan e melibatkan transport fisik. Pada tahap b dan d terdapat interaksi antara reaktan dan katalis yang melibatkan perubahan kimia, sedangkan tahap c merupakan tahap penurunan energi aktivasi reaksi.

Kelebihan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya

dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis (Kurnia, 2007).

2.4. Zeolit alam

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Menurut Smart dan Moore (2001) rumus empiris zeolit adalah sebagai berikut :

$$M_n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y].zH_2O$$

Keterangan : M = kation alkali atau alkali tanah

n = valensi kation M

x = bilangan tertentu alumina dari 2-10

y = bilangan tertentu silika dari 2-7

z = jumlah molekul air per unit sel

Beberapa spesimen zeolit berwarna putih, kebiruan, kemerahan, coklat, dan lain-lain, karena adanya oksida besi atau logam lainnya. Densitas zeolit antara 2,0 – 2,3 g/cm^3, dengan bentuk halus dan lunak. Struktur zeolit dibedakan dalam tipe komponen yaitu rangka aluminosilikat, ruang kosong saling berhubungan yang berisi kation logam, dan molekul air fase tertutup (Nugroho, 2013).

Zeolit merupakan bahan alam yang banyak ditemukan di Indonesia. Zeolit dapat digunakan sebagai media pengemban dari logam aktif sehingga logam aktif akan teradsorp di permukaan zeolit sehingga luas permukaan katalis dapat ditingkatkan. Zeolit merupakan material berpori yang dapat membuat logam aktif yang diembankan dapat masuk ke dalam pori-pori zeolit. Lloyd (2011) menjelaskan

bahwa porositas dan luas permukaan merupakan sifat yang paling penting dalam kontrol akses ke situs aktif katalis. Ukuran pori dan luas permukaan mempengaruhi selektivitas dan akses molekul besar ke katalis.

Berdasarkan proses pembentukannya maka zeolit dapat digolongkan menjadi 2 yaitu Zeolit alam dan Zeolit sintesis. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses perubahan (zeolitisasi) dari batuan vulkanik, terdapat di antara celah-celah batuan atau di antara lapisan batuan. Zeolit alam mempunyai struktur rangka mengandung ruang kosong yang ditempati oleh kation dan molekul air yang bebas sehingga memungkinkan pertukaran ion atau *chemisorption*. Pembentukan Zeolit alam ini tergantung pada komposisi dari batuan induk, temperatur, tekanan, tekanan parsial dari air, pH dan aktivitas dari ion-ion tertentu (Saputra, 2006).

Zeolit alam mempunyai kerangka struktur tiga dimensi yang tersusun atas unit tetrahedron $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$, yang saling berikatan melalui atom oksigen, membentuk pori-pori dengan ukuran pori antara 2 sampai 8 Å, bergantung pada jenis mineralnya. Tetrahedron $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$, bilangan oksidasi Al dan Si masing-masing 3 dan 4. Struktuk Zeolit alam Si^{4+} dapat digantikan dengan Al^{3+} sehingga terbentuk muatan berlebih pada Al. Hal ini mengakibatkan struktur zeolit kelebihan muatan negatif. Muatan negatif kerangka Zeolit alam dapat dinetralkan dengan mengikat kerangka kation tambahan seperti Na^+, K^+ atau Ca^+ (Silalahi *et al.,* 2011). Kerangka ion tambahan ini dapat digantikan dengan kation lain melalui teknik penggantion ion. Peningkatan rasio Si:Al dapat meningkatkan kekuatan asam dari Zeolit alam, dan peningkatan rasio Si:Al dapat ditingkatkan dengan cara menghilangkan beberapa aluminium. Adanya perlakuan asam menggunakan HCl

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

dapat menekan jumlah Al dalam zeolit yang terdapat di dalam *framework* (Setiawan, 2015).

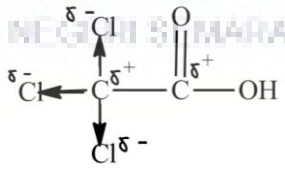
Kelebihan dari Zeolit alam adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Yuanita, 2010). Selain itu, keberadaan Zeolit alam melimpah di Indonesia dan harganya terjangkau.

2.5. Asam Trikloroasetat (TCA)

Asam trikloroasetat adalah analog dari asam asetat, dengan ketiga atom hidrogen dari gugus metil digantikan oleh atom-atom klorin. Senyawa ini merupakan asam yang cukup kuat (pKa = 0.77 , lebih kuat dari disosiasi kedua asam sulfat). Senyawa ini dibuat melalui reaksi klorin dengan asam asetat bersama katalis yang cocok.

$$CH_3COOH + 3\ Cl_2 \rightarrow CCl_3COOH + 3\ HCl$$

Kekuatan suatu asam dipengaruhi salah satunya oleh efek induksi atom-atom atau gugus-gugus lain yang terikat pada suatu asam. Berikut penjelasan untuk asam trikloroasetat:



Gambar 2.3. Struktur asam trikloroasetat

Kekuatan asam dari asam trikloroasetat diperbesar akibat efek induktif klor yang elektronegatif. Asam karboksilat dalam kondisi yang tak terionkan, Cl yang menarik elektron mengurangi rapatan elektron dari karbon α. Akibatnya struktur

berenergi tinggi karena muatan-muatan positif berdekatan, namun dengan adanya klor akan mengurangi energi anion. Efek suatu gugus elektronegatif di dekat gugus karboksilat adalah memperkuat sifat asam dengan cara mendestabilkan asam itu dan menstabilkan anionnya. Gugus penarik elektron tambahan akan menggandakan efek induktif. Berikut ini daftar gugus dalam urutan daya menarik elektronnya :

CH_3- H- C_6H_5- HO- CH_3O- I^- Br^- Cl^-

$\longrightarrow$ bertambah daya menarik elektron

Pengaruh efek induktif pada kuat asam akan berkurang dengan makin banyaknya atom yang berada antara gugus karboksil dan gugus elektronegatif (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Senyawa ini banyak digunakan dalam bidang biokimia, untuk pengendapan makromolekul seperti protein, DNA, dan RNA. Garam natriumnya digunakan sebagai pembasmi rumput liar. Garam-garam dari asam trikloroasetat disebut trikloroasetat. Reduksi sebagian dari asam trikloroasetat menghasilkan asam dikloroasetat, merupakan suatu obat aktif yang berpotensi dapat menyembuhkan penyakit kanker.

Asam trikloroasetat banyak digunakan sebagai katalis dalam transformasi α-pinena terutama dalam proses hidrasi. Reaksi hidrasi α-pinena telah dilakukan Wijayati (2011) menggunakan katalis zeolit-Y yang diembankan TCA dan menghasilkan konversi sebesar 66 % dengan selektivitas untuk α-terpeniol sebesar 55 %. Penelitian lain dilakukan Nuritasari (2014) dalam mengubah senyawa α-pinena menjadi senyawa α-terpeniol dengan penambahan variasi jumlah katalis TCA/Zeolit alam. Reaksi dengan jumlah penambahan katalis TCA/Zeolit alam 200,

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

400, dan 600 mg menghasilkan senyawa α-terpeniol dengan kadar masing-masing sebesar 18,67 %; 37,92 %; dan 58,27 %. Hasil transformasi senyawa yang menggunakan katalis TCA dapat diaplikasikan ke hal lain seperti yang dilakukan Ariani (2015) yang menggunakan TCA/Zeolit alam dalam menghidrasi α-pinena menjadi α-terpeniol dan diuji hasil hidrasi sebagai antibakteri, hasilnya menunjukkan semua produk hidrasi mampu menghambat pertumbuhan *Escherichia coli.*

2.6. TCA/Zeolit alam

TCA/Zeolit alam merupakan salah satu katalis padat heterogen dimana Zeolit alam digunakan sebagai media pengemban dari TCA. Pengembanan TCA pada Zeolit alam bertujuan meningkatkan luas permukaan dan keasaman. Luas permukaan dan tingkat keasamaan dari katalis berkorelasi dengan aktivitas katalis tersebut, semakin besar luas permukaan dan situs asam yang ada dalam katalis maka akan semakin baik aktivitas dari katalis (Setiawan, 2015).

Penggunaan TCA/Zeolit alam sebagai katalis heterogen mempertimbangkan hal-hal berikut :

1. Katalis heterogen lebih mudah dipisahkan dari produk maupun sisa reaktan dengan kemurnian yang relatif lebih tinggi,
2. Katalis heterogen lebih ramah lingkungan daripada katalis homogen,
3. Diperlukan dalam jumlah yang sedikit,
4. Dapat mengurangi korosi pada reaktor.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Katalis heterogen seperti TCA/Zeolit alam sudah banyak digunakan dalam reaksi kimia seperti yang dilakukan Wijayati (2011); Nuritasari (2014); Ariani (2015). Penggunaan katalis TCA/Zeolit alam ini masih memiliki dampak kerugian yaitu produk yang dihasilkan umumnya lebih rendah daripada katalis homogen.

2.7. Reaksi Isomerisasi

Isomerisasi merupakan perubahan senyawa hidrokarbon atau senyawa organik lain yang mempunyai rumus molekul dan struktur tertentu menjadi senyawa dengan rumus molekul yang sama tetapi susunan atomnya berbeda. Isomer ialah 2 senyawa atau lebih yang mempunyai rumus molekul yang sama (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Isomer dibagi menjadi 2 golongan besar. Pertama, isomer struktur yang terdiri dari isomer kerangka, isomer posisi dan isomer fungsional. Kedua, isomer ruang yang terdiri dari isomer geometri dan isomer optis. Isomer kerangka terjadi jika 2 senyawa atau lebih mempunyai rumus molekul yang sama tetapi berbeda kerangka karbon. Isomer posisi, yang berbeda ialah posisi substituen, sedangkan pada isomer fungsional yang berbeda adalah jenis gugus fungsinya. Isomer ruang berkaitan dengan molekul-molekul yang ikatan antar atomnya sama, tetapi susunannya dalam ruang berbeda. Isomer geometri dibedakan menjadi isomer *cis* dan *trans*. Isomer *cis* dan *trans* hanya dapat berinterkonversi melalui pemutusan dan penyambungan kembali ikatan-ikatan (Hart *et al.*, 2003).

Handayani *et al.* (2015) mengemukakan isomerisasi α-pinena dapat menghasilkan senyawa bisiklik, monosiklik, atau produk lainnya. Hasil isomerisasi

α-pinena dapat melalui dua jalur paralel (Florest-Holguin, 2008), seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 2.4 Jalur yang pertama yaitu ekspansi cincin menghasilkan produk bisiklik dan trisiklik. Produk yang paling menguntungkan dari jalur ini adalah kamfena, yang merupakan senyawa antara untuk memproduksi isoborneol, isobornil asetat, dan kamfer. Jalur yang kedua mengarah pada produk monosiklik seperti limonena dan terpinolena yang juga merupakan bahan kimia industri yang berharga.

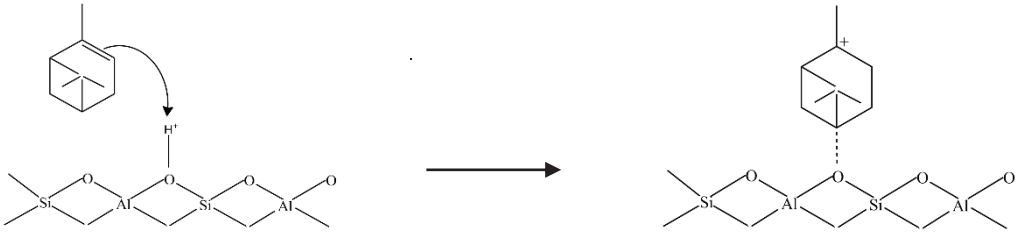
Proses isomerisasi pada penelitian ini menggunakan Zeolit alam sebagai katalis. Zeolit alam yang telah diaktivasi mempunyai struktur yang berpori sehingga dapat menyediakan lebih banyak situs aktif yang bersifat asam pada permukaan Zeolit. Kation-kation alami yang menetralkan muatan negatif pada Zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dan dengan proses pemanasan akan terbentuk situs asam Bronsted yang merupakan donor proton (Windarti, 2004). Dalam penelitian ini, kation dalam Zeolit alam dipertukarkan dengan ion NH_4^+ dan dikalsinasi pada suhu 500 ^oC sehingga mengubah ion tersebut menjadi ion H^+, berdasarkan reaksi sebagai berikut :

$$\text{M-Zeolit alam} + NH_4^+ \rightarrow NH_4\text{-Zeolit alam} + M^+$$

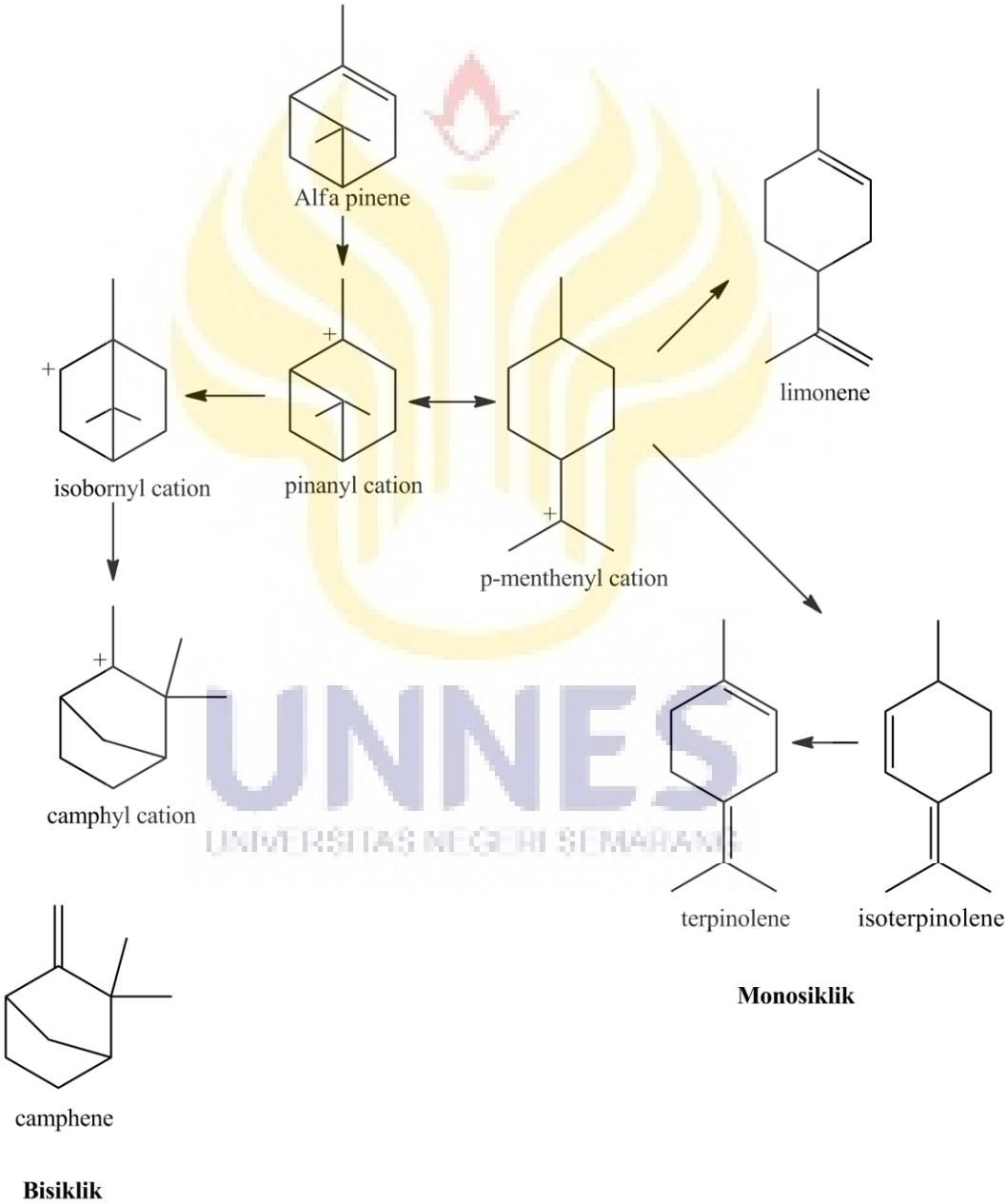
$$NH_4\text{-Zeolit alam} \rightarrow \text{H-Zeolit alam} + NH_3$$

Zeolit hasil aktivasi yang berupa H-Zeolit alam akan bereaksi dengan α-pinena yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. dan kemudian mengalami resonansi membentuk isomer-isomer α-pinena yang ditunjukkan pada Gambar 2.4.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG



Gambar 2.4. Mekanisme reaksi H-Zeolit alam dengan α-pinena (Nuritasari, 2014)



Gambar 2.5. Jalur isomerisasi α-pinena (Florest-Holguin, 2008)

2.8. *Microwave*

Gelombang mikro (*microwave*) merupakan salah satu gelombang elektromagnetik yang mempunyai daerah radiasi di antara radiasi infra merah dan gelombang radio. Panjang gelombang dari gelombang mikro antara 1 mm – 1 m, dengan frekuensi 0,3 – 300 GHz (Lidström *et al.*, 2001). Radiasi gelombang mikro merupakan radiasi nonionisasi yang dapat memutuskan suatu ikatan sehingga menghasilkan energi yang dimanifestasikan dalam bentuk panas melalui interaksi antara Zeolit alam atau medium.

2.8.1. Prinsip Dasar Mekanisme Reaksi dengan Metode Iradiasi *Microwave*

Secara teoritis ada dua proses mekanisme yang terjadi pada metode iradiasi *microwave*, yaitu mekanisme polarisasi dipolar dan mekanisme secara konduksi.

2.8.1.1. Mekanisme secara polarisasi dipolar

Prinsip dari mekanisme ini adalah terjadinya polarisasi dipolar sebagai akibat adanya interaksi dipol-dipol antara molekul-molekul polar ketika diradiasikan dengan *microwave.* Dipol tersebut sangat sensitif terhadap medan listrik yang berasal dari luar sehingga menghasilkan sejumlah energi (Lidstom *et al.,* 2001). Energi yang dihasilkan pada proses tersebut adalah energi kalor.

2.8.1.2. Mekanisme secara konduksi

Mekanisme secara konduksi terjadi pada larutan-larutan yang mengandung ion. Bila suatu larutan yang mengandung partikel bermuatan atau ion diberikan suatu medan listrik maka ion-ion tersebut akan bergerak. Pergerakan

tersebut akan mengakibatkan peningkatan kecepatan terjadinya tumbukan sehingga akan mengubah energi kinetik menjadi energi kalor.

2.8.2. Pengaruh Iradisi *Microwave* terhadap Laju Reaksi

Ketergantungan konstanta laju reaksi (k) terhadap suhu dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius :

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

Dimana Ea adalah energi aktivasi dari suatu reaksi (dalam kiloJoule per mol), R adalah konstanta gas (8,314 J/K.mol), T adalah suhu mutlak, dan e adalah basis dari skala logaritma. Besaran A menyatakan frekuensi tumbukan dan dinamakan faktor frekuensi. Faktor ini dapat dianggap sebagai konstanta untuk sistem reaksi tertentu dalam kisaran suhu yang cukup lembut (Chang, 2005).

Microwave dapat menginduksi kenaikan vibrasi suatu molekul sehingga berpengaruh terhadap faktor A pada persamaan di atas (Lidstrom *et al.*, 2001). Kenaikan harga A akibat kenaikan vibrasi suatu molekul berbanding lurus dengan harga K sehingga K pun juga meningkat. Bila harga K suatu reaksi meningkat maka laju reaksi akan ikut meningkat.

Metode pemanasan dengan gelombang mikro ini memiliki banyak keunggulan, seperti waktu reaksi lebih cepat, produk lebih bersih, selektivitas lebih tinggi, dan hasil yang lebih baik. Hal ini menjadi alternatif utama untuk memperoleh hasil sintesis dari berbagai senyawa organik yang lebih efisien, dengan operasional yang sederhana dan kondisi reaksi yang ringan (Bhuiyan *et al.*, 2011).

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2.9. Analisis dan Karakterisasi

2.9.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Metode yang digunakan untuk menganalisis Zeolit alam padat berupa kristal adalah XRD atau difraksi sinar X. Analisis difraksi sinar-X bertujuan untuk mengidentifikasi kristalinitas dan perubahan struktur suatu sampel (Setyarini, 2010).

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik berenergi tinggi, dengan kisaran energi antara 200 eV sampai 1 MeV. Sinar-X dihasilkan dari interaksi pancaran elektron eksternal dengan elektron dalam kulit suatu atom.

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan dan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis (Calvin, 2013).

2.9.2. *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi antara energi cahaya dan materi. Warna yang nampak dan fakta bahwa orang bisa melihat adalah akibat absorpsi energi oleh senyawa organik maupun anorganik, yang menjadi perhatian primer bagi ahli kimia organik ialah fakta bahwa panjang gelombang pada suatu senyawa organik menyerap energi cahaya bergantung pada struktur senyawa itu. Oleh karena itu teknik spektroskopi dapat digunakan untuk menentukan struktur

senyawa yang tidak diketahui dan untuk mempelajari karakteristik ikatan dari senyawa yang diketahui (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Analisis spektroskopi inframerah mencakup beberapa metode yang berdasarkan atas absorpsi atau refleksi dari radiasi elektromagnetik. Spektrum inframerah berada di antara daerah sinar tampak dan daerah *microwave.* Daerah spektrum yang paling baik digunakan untuk berbagai keperluan praktis dalam kimia organik adalah antara 4000-400 cm^{-1}. Rentang bilangan gelombang inframerah dibagi dalam tiga daerah inframerah jauh (200-10 cm^{-1}), inframerah tengah (4000-200 cm^{-1}), dan inframerah dekat (12500-4000 cm^{-1}) (Watson, 2009).

Instrumen FTIR menghasilkan sumber radiasi dengan masing-masing bilangan gelombang dapat dipantau dalam 1 detik pulsa radiasi tanpa memerlukan disperse. Instrumen inframerah transformasi *fourier* (*Fourier Transform Infra Red*) memiliki prinsip yaitu monokromator digantikan oleh suatu interferometer. Interferometer menggunakan cermin bergerak untuk memindahkan bagian radiasi yang dihasilkan oleh satu sumber, sehingga menghasilkan suatu interferogram yang dapat diubah dengan menggunakan suatu persamaan yang disebut "Transformasi *Fourier"* untuk mengekstraksi spektrum dari suatu seri frekuensi yang bertumpang tindih (Watdon, 2009).

Keunggulan FTIR dibanding spektroskopi inframerah diantaranya yaitu lebih cepat karena pengukuran dilakukan secara serentak (simultan), serta mekanik optik lebih sederhana dnegan sedikit komponen yang bergerak. Jika sinyal inframerah dilewatkan melalui sampel senyawa organik, maka terdapat sejumlah frekuensi yang diserap dan ada yang diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap.

Serapan cahaya oleh molekul tergantung pada struktur elektronik dari molekul tersebut. Molekul yang menyerap energi tersebut terjadi perubahan energi vibrasi dan perubahan tingkat energi rotasi. Pada suhu kamar, molekul senyawa organik dalam keadaan diam, setiap ikatan mempunyai frekuensi untuk terjadi vibrasi ulur (*strestching vibration)* dan vibrasi tekuk (*bending vibrations)* dimana sinar inframerah dapat diserap pada frekuensi tersebut (Suseno dan Firdausi, 2008).

2.9.3. *Gas Chromatography* (GC)

Kromatografi gas merupakan suatu cara untuk memisahkan senyawa dengan mengelusikan arus gas melalui fase diam. Instrumen kromatografi gas memungkinkan untuk memisahkan molekul-molekul dari suatu campuran, dimana hal ini tidak mungkin dipisahkan dengan cara-cara lain. Kromatografi gas memiliki sensitivitas yang tinggi sehingga hanya diperlukan sejumlah kecil cuplikan (mikroliter) (Sastrohamidjojo, 2004).

Adapun bagian dasar peralatan kromatografi gas terdiri dari: tangki gas pembawa, pengendali aliran dan pengatur tekanan, gerbang suntik (lubang masuk cuplikan), kolom, detektor, perekam, termostat untuk gerbang suntik, kolom dan detektor.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektrokopi massa. Alat yang digunakan adalah *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS). Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya. Kromatografi gas memiliki beberapa kelebihan, diantaranya kita dapat menggunakan kolom lebih panjang untuk menghasilkan efisien pemisahan yang

tinggi. Gas dan uap mempunyai viskositas yang rendah, demikian juga kesetimbangan partisi antar gas dan cairan berlangsung cepat, sehingga analisis relatif cepat dan sensitivitasnya tinggi. Fase gas dibandingkan fase cair tidak bersifat reaktif terhadap fase diam dan zat-zat alam terlarut. Kelemahannya adalah teknik ini terbatas untuk zat yang mudah menguap (Khopkar, 2003).

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 5
SIMPULAN DAN SARAN

5.1. Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian isomerisasi α-pinena minyak terpentin dengan katalis TCA/Zeolit alam menggunakan *microwave* dapat disimpulkan bahwa :

1. Karakterisasi katalis meliputi analisis kristalinitas yang diamati dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* yang menunjukkan katalis mengandung mineral *modernit* dan uji keasamaan katalis yang diamati metode gravimetri yang dihasilkan keasaman sebesar 2,42 x 10^{-3} untuk H-Zeolit alam dan 3,23 x 10^{-3} untuk TCA/Zeolit alam.
2. Daya *microwave* yang digunakan berpengaruh terhadap peningkatan konsentrasi senyawa isomer yang dihasilkan, sedangkan waktu reaksi berpengaruh terhadap koversi α-pinena menjadi senyawa isomernya yang ditunjukkan dengan meningkatkan konsentrasi produk isomer.
3. Kondisi paling baik dalam penelitian ini adalah pada daya *microwave* 640 watt dan waktu reaksi 60 menit menggunakan katalis H/Zeolit alam dengan konversi α-pinena sebesar 95,30 % dengan selektivitas kamfena sebesar 22,70 % dan hasil isomer berupa kamfena, 3-karena, α-terpinena, limonena, p-simena, γ-terpinena, dan terpinolen.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

5.2. Saran

1. Perlu adanya penelitian yang lebih lanjut mengenai reaksi isomerisasi α-pinena menggunakan jenis katalis heterogen lainnya dengan jenis variasi yang berbeda pula agar didapatkan konversi α-pinena dan selektivitas produk yang lebih maksimal.
2. Reaksi kimia menggunakan *microwave* dapat dilakukan secara bersamaan dengan perbedaan variasi yang digunakan untuk mengefektifkan waktu penelitian.
3. Penggunaan setiap bahan dalam prosedur kerja harus ada takarannya untuk mempermudah dalam mempraktekkannya lagi.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR PUSTAKA

Adawiyah, R., dan Wijayati, N., 2015. Hidrasi α-Pinena menjadi α-Terpineol dengan Katalis Zeolit alam & TCA/Zeolit alam. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 4(2): 128-131.

Adhiati, T. S., Siadi, K., dan Latifah, 2014. Sintesis α-Terpineol melalui Reaksi Hidrasi α-Pinena menggunakan Katalis Zeolit alam Teraktivasi. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 3(2): 131-134.

Ariani, F. G., dan Wijayati, N., 2015. Karakterisasi TCA/ZA pada Hidrasi α-Pinena dan Uji Hasil Hidrasi sebagai Antibakteri. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 4(3): 173-177.

Avila M.C., Comelli N.A., Castellon E.R., Lopez A.J., Flores R.C., Ponzi E.N., dan Ponzi M.I., 2010. Study of Solid Acid Catalysis For The Hydration of α-pinene. *Journal of Molecular Catalysis,* 322(1-2): 106-112.

Avila M.C., Ponzi M.I., dan Comelli N.A., 2015. Hydration of α-Pinene over Heteropoly Acid $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$. *Journal Chromatogr Sep Tech,* 6(7) : 1-6.

Bhuiyan, Hossain, Mahmud, dan Al-Amin, 2011. Microwave-assisted Efficient Synthesis of Chalcones as Probes for Antimicrobial Activities. *Chemistry Journal,* 3(2): 2465-2479.

Calvin, C., 2013. Sintesis Biodiesel (Metil Ester) melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak menggunakan Katalis Heterogen Gamma Al_2O_3 dengan Impregnasi KOH dan K_2CO_3, Depok: *Skripsi Universitas Indonesia.*

Chang, R., 2005. *Kimia Dasar : Konsep-Konsep Inti.* Edisi Ketiga Jilid 2 ed. Jakarta: Erlangga.

Comelli N. A., Ponzi E. N., dan Ponzi M.I., 2005. Isomerization of α-Pinene, Limonene, α-terpinene, and Terpinolene on Sulfated Zirconia. *JAOCS,* Volume 82: 531-535.

Comelli N. A., Ponzi E. N., dan Ponzi M.I., 2006. α-Pinene Isomerization to Camphene Effect of Thermal Treatment on Sulfated Zirconia. *Chemical Engineering Journal,* 117(2): 93-99.

Daryono, E. D., 2015. Sintesis α-Pinene menjadi α-Terpineol menggunakan Katalis H_2SO_4 dengan Variasi Suhu Reaksi dan Volume Etanol. *Jurnal Teknik Kimia USU,* 4(2): 1-6

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Fessenden R. J. dan J. Fessenden, 1982. *Kimia Organik.* Edisi Ketiga Jilid 2 ed. Jakarta: Erlangga.

Flores-Holguin, N., A. Aguilar-Elguezabal, L.M. Rodriguez-Valdez, 2008. Theoretical Study Of Chemical Reactivity Of The Main Species In The α-Pinene Isomerization Reaction. *Journal of Molecular Structure,* Volume 854: 81-88.

Handayani, T., Wijayati, N., dan Harjono, 2015. Pengaruh Waktu dan Temperatur pada Reaksi Isomerisasi α-Pinena menggunakan Katalis Zr^{4+}/Zeolit alam. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 4(3): 235-239.

Handoko, D., 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium pada Zeolit alam dalam Preparasi Katalis. *Jurnal Ilmu Dasar*, 3(2): 103-109

Haneke, K.E., 2002. *Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sulfit Turpentine), Review of Toxicological Literature,* Nort Carolina: Integrated Laboratory Systems.

Hart, H., L. E. Craine, and D. J. Hart, 2003. *Kimia Organik: Suatu Kuliah Singkat.* Jakarta: Erlangga.

Kartika, D., dan Widyaningsih, S., 2012. Konsentrasi Katalis dan Suhu Optimum pada Reaksi Esterifikasi menggunakan Katalis Zeolit alam Aktif (ZA) dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah. *Jurnal Natur Indonesia,* 14(3): 219-226.

Khopkar, S.M., 2003. *Kimia Analitis*. Jakarta: UI-Press. Halaman 419

Jozef-Zsolt, S. B. 2011. *The Study Of α-pinene Isomerization in Acidic Heterogenous Catalysis*. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering: "Babeş-Bolyai" University

Kurnia, A., 2007. Pengaruh Perbandingan Mol Mg/Al dalam Katalis Mg-Al Hidrotalsit terhadap Reaksi Heterogen Katalis Transesterifikasi Minyak Jarak dengan Metanol, Depok: *Skripsi Universitas Indonesia.*

Li B. D., Xu Z., Jiang X., Zhang W., Liu dan DongX, 2008. Pervaporation Performance of PDMS-Ni^{2+}Y Zeolite Hybrid Membranes In The Desulfurization of Gasoline. *J Membrane Sci,* Volume 322: 293-301.

Lidström, P., J. Tierney, B. Wathey, dan J. Westman, 2001. Microwave Assisted Organic Synthesis - a Review. *Tetrahedron,* Volume 57: 9225-9283.

Martin, A. E., 2012. *Kamus Sains.* Yogyakarta: Pustaka Pelajar.

Masruri, Bambang, P., dan Muhammad, M., 2014. α-pinene in Acidic Conditions : Products Determination and the Reaction Kinetics, Batu : Indonesia: *Proceeding of The 4th Annual Basic Science International Conference (BaSIC), February 12-13rd.*

Muharani, D.T.S., Julianto, D. Rubiyanto, 2013. *Pengaruh Waktu Reaksi pada Konversi α-Pinena menjadi Terpineol menggunakan Katalis Asam Sulfat,* Yogyakarta: FMIPA Universitas Islam Indonesia.

Nugroho, Y. A., 2013. Efek Rasio Massa Reaktan Pada Hidrasi α-pinena Menggunakan Katalis Zeolit alam , Semarang: *Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNNES.*

Nuritasari, A. L., Siadi, K., Kusumo, E., 2014. Pengaruh Katalis Zeolit alam Teraktivasi dan TCA/Zeolit alam Dalam Hidrasi α-Pinena Menjadi α-Terpineol. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 3(2): 125-129

Pratigto, S., Siadi, K., Edy, C., 2015. Efek Perubahan Konsentrasi pada Hidrasi α-Pinena dari Terpentin dengan Katalis Asam Trikloroasetat. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 4(2): 112-116.

Rachwalik, R., Olejniczak, Z., Jiao, J., Huang, J., Hunger, M., dan Sulikowski, B., 2007. Isomerization of α-Pinene Over Dealuminated Ferrite-Type Zeolites. *Journal Catal,* Volume 252: 161-170.

Reddy B.M., P.M. Sreekanth, V.R.Reddy, 2005. Modified Zirconia Solid Acid Catalysts For Organic Synthesis and Transformations. *Journal of Molecular Catalysis,* Vol 225: 17-78.

Ringgani, R., Budhijanto, Budiman, A., 2016. Kinetika Reaksi Isomerisasi α-Pinena. *Eksergi,* 13(1): 6-12.

Rudyanto, Ma., dan Hartanti, L., 2006. One-Step Conversion of Eugenol to Methyl Isoeugenol Using Microwave Irradiation in Solvent-Free Conditions. *Indonesian Journal of Chemical Science,* 6(3): 292-296.

Santi, D., 2013. Modifikasi Zeolit alam sebagai Katalis dan Uji Aktivitas Katalis dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Kulit Jambu Mete *(Anacardium Occidentale*) Menjadi Biogasoline dan Biodiesel. *Istech,* 5(2): 104-108.

Sastrohamidjojo, H., 2004. *Kimia Minyak Atsiri.* Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.

Setiawan, R. C., Handoko, D. S. P., Winata, N. A., 2015. Studi Pengaruh Kadar Mo Dalam Katalis Bimetal Mo-Ni/ZAAH pada Perengkahan Minyak Sawit. *Prosiding Seminar Nasional Kimia.* Jember: Universitas Jember

Setyarini, I. S., 2010. Isomerisasi Eugenol menggunakan Mg/Al-Hidrotalsit dengan Radiasi Gelombang Mikro, Surakarta: *Skripsi FMIPA Universitas Sebelas Maret*.

Silalahi, K.B., Tiyagi, B., Jasra, R.V., 2011. Modifikasi Zeolit alam menjadi Material Katalis Perengkahan. *Jurnal Kimia Mulawarman,* 8(2): 89-93.

Smart, L., dan Moore, E., 2001. *Solid State Chemistry.* Cheltenham: Nelson Thornes Ltd.

Sudiana, I.N., dan Firihu, M. Z, 2015. Percepatan Reaksi Kimia Dengan Pemanasan Mikrowave. *Jurnal Aplikasi Fisika,* 11(2): 38-43.

Suseno, J. E., dan Firdausi, 2008. Rancang Bangun Spektoskopi FTIR (Fourier Transform Infra Red) untuk Penentuan Kualitas Susu Sapi. *Berkala Fisika,* 11(1): 23-38.

Utami, H., Budiman, A., Sutijan, Roto, dan Wahyu, B. S., 2011. Studi Kinetika Reaksi Heterogen α -Pinene Menjadi Terpineol Dengan Katalisator Asam Khloro Asetat. *Reaktor,* 13(4): 248-253.

Wang J., W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, 2010. MSU-S Mesoporous Material : An Efficient Catalys For Isomerization of α-Pinene. *Bioresource Technology,* Volume 101: 7224-7230.

Wijayati, N., Pranowo, dan Triyono, P., 2013. The Acid Catalyzed Reaction Of α -Pinene Over Y-Zeolite. *Indonesian Journal of Chemical Science ,* 13(1): 59-65.

Wijayati, N., Pranowo dan Triyono, P., 2012. Study Of Homogeneous Acid Catalysis for the Hydration α-Pinene. *Prime Journals,* 2(5): 120-123.

Wijayati, N., Pranowo, dan Triyono, P., 2011. Synthesis Of Terpineol From α-pinene Catalyzed By TCA/Y-Zeolite. *Indonesian Journal of Chemical Science ,* 11(3): 234-237.

Wijayati, N., Supartono, Kusuma, SBW., 2014. Pengaruh Temperatur dan Waktu pada Reaksi Hidrasi α -Pinena dari Minyak Terpentin dengan Katalis Zeolit alam. *Jurnal MIPA,* 37(2): 146-153.

Windarti, T., dan Suseno, A., 2004. Preparasi Katalis Zeolit alam Asam sebagai Katalis dalam Proses Pirolisis Katalitik Polietilen. *JKSA*, VII (3): 77-82

Yadav, M., Chudasama, C., Jasra, R, 2004. Isomerization of α-Pinene using Modified Montmorillonite Clays. *Journal of Molecular Catalysis, A Chemical,* 216(1): 51-59.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Yuanita, D. 2010. Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat menjadi Stearil Alkohol menggunakan Katalis Ni/Zeolit alam. *Prosiding Seminar Nasional Kimia.* Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG