



**REAKSI ISOMERISASI  $\alpha$ -PINENA MINYAK TERPENTIN  
DENGAN KATALIS Zr-ZEOLIT ALAM  
MENGUNAKAN *MICROWAVE***

**SKRIPSI**

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

**oleh**

**Parpulungan Hutasoit**

**4311411061**

**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG**

**2018**

## 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, 20 Mei 2018



Parpulungan Hutasoit

NIM. 4311411061

## PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul  
**Isomerasi  $\alpha$ -Pinen Minyak Terpentin dengan Katalis Zr-Zeolit Alam  
Menggunakan *Microwave***

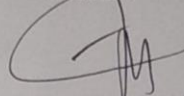
Disusun oleh  
Parpulungan Hutasoit  
4311411061

Telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Skripsi FMIPA UNNES pada  
tanggal, 30 Mei 2018.

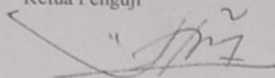


Dr. Saenuri, S.E., M.Si., Akt  
NIP. 196412231988031001

Sekretaris

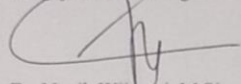
  
Dr. Nanik Wijayati, M.Si.  
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

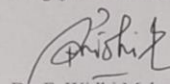


Dr. Sri Mursiti, M.Si  
NIP. 196709131999032001

Penguji/Pembimbing I

  
Dr. Nanik Wijayati, M.Si.  
NIP. 196910231996032002

Penguji/Pembimbing II

  
Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si  
NIP. 196912171997022001

## MOTTO DAN PERSEMBAHAN

### Motto

- *Adat do Uagari, Sinihathon ni Mula Jadi, Siulahonon ganup ari, saleleng di si ulu balang ari*
- *Hagabeon, Hamoraon dan Hasangapon*

### Persembahan

Skripsi ini saya persembahkan untuk

- Mama dan Papa
- Abang, Kakak, dan Adik – adik
- Teman – teman, sahabat penulis yang telah memberikan dukungan kepada penulis.
- Uli, yang telah memberikan dukungan dan doa pada penulis.

## PRAKATA

Puji syukur penulis haturkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas berkat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **Reaksi Isomerasi  $\alpha$ - Pinena Minyak Terpentin dengan Katalis Zr- 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 yang terhormat:

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, Dosen Pembimbing I yang telah membagikan ilmu, memberikan bimbingan dan arahan dengan penuh kesabaran sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
5. Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si, Dosen Pembimbing II yang telah memberikan masukan dan bimbingan selama penyusunan skripsi ini.
6. Dr. Sri Mursiti, M.Si, 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.

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, 5 Juni 2018

Penulis

## ABSTRAK

Hutasoit, Parpulungan. 2018. Isomerisasi  $\alpha$ -pinena Minyak Terpentin Dengan Katalis Zr-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. F. Widhi Mahatmanti, M.Si.

Usaha untuk meningkatkan nilai ekonomis minyak terpentin adalah dengan melakukan transformasi  $\alpha$ -pinena menjadi derivatnya melalui reaksi isomerisasi. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui proses preparasi dan karakterisasi Zr-Zeolit alam sebagai katalis dalam reaksi isomerisasi, mengetahui pengaruh daya *microwave* dan waktu reaksi terhadap hasil reaksi, dan mengetahui kondisi terbaik yang terjadi dalam reaksi. Reaksi isomerisasi menggunakan katalis Zr-Zeolit alam. Karakterisasi katalis meliputi analisis kristalinitas dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan Surface Area Analyzer (SAA). Reaksi isomerisasi dilakukan di dalam *microwave* dengan direaksikan 10 mL minyak terpentin dan 0,5 g katalis. Reaksi dilakukan dengan variasi daya *microwave* 320, 480, dan 640 watt dan variasi waktu reaksi 5, 10, 15, 20, dan 25 menit. Senyawa hasil reaksi diuji menggunakan IR, GC, dan GC-MS. Dari hasil penelitian diperoleh hasil isomer berupa kamfena, 3-karena,  $\alpha$ -terpinena, limonena, p-simena,  $\beta$ -pinena, dan terpinolena. Daya *microwave* yang digunakan berpengaruh pada peningkatan konsentrasi senyawa isomer yang dihasilkan, sedangkan waktu reaksi berpengaruh terhadap peningkatan konversi  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa isomernya. Kondisi paling baik dalam penelitian ini adalah pada daya *microwave* 640 watt dan waktu reaksi 15 menit dengan konversi  $\alpha$ -pinena sebesar 29,907 %.

Kata kunci :  $\alpha$ -pinena, reaksi isomerisasi, *microwave*

## ABSTRACT

Hutasoit, Parpulungan. 2018. Isomerization  $\alpha$ -pinene on Turpentine Oil with Zr-Natural Zeolite Catalyst using Microwave. Final Task, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Supervisor I: Dr. Nanik Wijayati, M.Si., Supervisor II: Dr. F. Widhi Mahatanti, M. Si.

In efforts to increase the economic value of turpentine oil is perform transformation of  $\alpha$ -pinena into its derivation through isomerization reaction. This research aims to increase knowledge of the process preparation and characterization of catalysts Zr-Natural zeolite on the isomerization reactions, the influence of microwave power and time of reaction to the results of reaction and to define the best conditions for the reaction. Catalytic isomerization reaction used catalysts Zr-Natural zeolite. Characterization of the catalyst include analysis of crystallinity by X-Ray Diffraction (XRD) and Surface Area Analyzer (SAA). Isomerization reaction is done in the microwave with 10 mL of turpentine oil is reacted and 0,5 g of catalysts. The reaction conduct by the variation of the microwave power 320, 480, and 640 watts and variation of reaction time of 5, 10, 15, 20, and 25 minutes. The reaction products of the compounds tested using IR, GC, and GC-MS The result of this research is gain the isomers result such as camphene, 3-carene,  $\alpha$ -terpinene, limonene, p-cymene,  $\beta$ -pinene, and terpinolene. Increase on power of the microwave yields increase in the concentration of the compound isomers product, whereas the reaction time to increase the conversion of  $\alpha$ -pinena into an isomer compound. The ideal condition in study, found to be microwave power of 640 watts and 15 minutes, yield conversion of  $\alpha$ -pinene 29,907 %.

Keywords:  $\alpha$ -pinene, isomerization reaction, microwave



## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN DEPAN .....	i
PERNYATAAN.....	ii
PENGESAHAN .....	iii
MOTTO DAN PERSEMBAHAN .....	v
KATA PENGANTAR .....	vi
ABSTRAK .....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR .....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1. Minyak Terpentin.....	7
2.2. A-Pinena.....	8
2.3. Reaksi Isomerisasi.....	9
2.4. Katalis Heterogen.....	10
2.5. Zeolit Alam .....	11
2.6. Zirkonium.....	12
2.7. Reaksi Isomerisasi dengan Katalis Hidrogen Lain .....	14
2.8. <i>Microwave</i> .....	16
2.9. Analisa dan Karakterisasi .....	18

2.9.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	18
2.9.2 Isoterm BET .....	19
2.9.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR).....	20
2.9.4 Gas Kromatografi (GC).....	21
<b>BAB III METODE PENELITIAN .....</b>	<b>23</b>
3.1 Variabel Penelitian .....	23
3.2 Alat dan Bahan.....	24
3.3 Prosedur Penelitian.....	24
3.3.1 Perlakuan Awal Zeolit Alam.....	24
3.3.2 Aktivasi Zeolit Alam.....	24
3.3.3 Kalsinasi Katalis.....	25
3.3.4 Impregnasi Zr dari $ZrCl_4$ pada H-ZA.....	25
3.3.5 Perlakuan Awal Minyak Terpentin .....	25
3.3.6 Reaksi $\alpha$ -Pinena Menggunakan <i>Microwave</i> .....	25
3.4 Metode Analisis Data .....	26
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>27</b>
4.1. Preparasi Katalis.....	27
4.1.1 Perlakuan Awal Zeolit Alam .....	27
4.1.2 Aktivasi Zeolit Alam .....	28
4.2. Karakterisasi Katalis .....	30
4.2.1 Analisis Difraksi Sinar – X (XRD).....	30
4.2.2 Analisis Isoterm BET .....	33
4.3. Analisis $\alpha$ - Pinena .....	35
4.4. Reaksi Isomerasi $\alpha$ -Pinena .....	37
4.4.1 Hasil Reaksi $\alpha$ -Pinena .....	38
4.4.2 Analisis Hasil Reaksi Isomerisasi $\alpha$ -pinena Menggunakan GC-MS .....	43
<b>BAB V SIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>49</b>

5.1. Simpulan.....	49
5.2. Saran.....	49
DAFTAR PUSTAKA .....	50
LAMPIRAN.....	56

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Sifat Minyak Terpentin .....	8
Tabel 2.2 Sifat Senyawa $\alpha$ -Pinena .....	9
Tabel 2.3 Sifat Fisik Zirkonium .....	14
Tabel 4.1 Sifat Fisik Zeolit Alam Malang .....	27
Tabel 4.2 Posisi Puncak Khas Klinoptilolit pada Zeolit Alam Teraktivasi ...	32
Tabel 4.3 Perbandingan H-ZA dan Zr-ZA pada sudut $2\theta$ Khas Klinoptilolit	33
Tabel 4.4 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Spesifik, Rerata Jejari Pori, dan Volume Total Pori Katalis .....	34
Tabel 4.5 Sifat Fisik Senyawa $\alpha$ -Pinena .....	35
Tabel 4.6 Interpretasi Spektrum IR $\alpha$ -Pinena.....	36
Tabel 4.7 Interpretasi Kromatogram $\alpha$ -Pinena.....	37
Tabel 4.8 Hasil Reaksi Isomerisasi $\alpha$ -Pinena dengan Katalis Zr-ZA .....	38
Tabel 4.9 Konversi $\alpha$ -Pinena.....	40
Tabel 4.10 Hasil Analisis GC- MS .....	44

## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1.1 Pohon Pinus.....	1
Gambar 2.1 Senyawa Isomer $\alpha$ -Pinena.....	7
Gambar 2.2 Struktur Senyawa $\alpha$ -Pinena.....	8
Gambar 2.3 Jalur Isomerasi $\alpha$ -Pinena.....	10
Gambar 2.4 Struktur Zeolit Alam.....	11
Gambar 2.5 Mekanisme Pembentukan Katalis.....	15
Gambar 2.6 Mekanisme Reaksi Isomerisasi $\alpha$ -Pinena.....	15
Gambar 2.7 Karakteristik Gelombang Mikro.....	17
Gambar 2.8 Model Difraksi Sinar-X pada Kisi Kristal.....	19
Gambar 2.9 Proses Analisis Difraksi Sinar-X.....	19
Gambar 4.1 Zeolit Alam Malang Jawa Timur dan Zeolit Alam setelah Perlakuan Awal.....	27
Gambar 4.2 Reaksi Delumenasi Zeolit dengan HCl.....	29
Gambar 4.3 Dekomposisi Termal Kation $\text{NH}^{4+}$ pada Zeolit.....	29
Gambar 4.4 (A) H-ZA Hasil Kalsinasi dan (B) Zr-ZA Hasil Kalsinasi.....	30
Gambar 4.5 Difraktogram dari Katalis H-ZA dan Zr-ZA.....	31
Gambar 4.6 Grafik Isoterm Linier.....	34
Gambar 4.7 Spektrum IR $\alpha$ -Pinena.....	36
Gambar 4.8 Kromatogram GC $\alpha$ -Pinena.....	37
Gambar 4.9 Mekanisme Reaksi Isomerasi $\alpha$ -Pinena.....	41
Gambar 4.10 Perbandingan Hasil Analisis IR.....	42

Gambar 4.11 Spektrum Massa Kamfena .....	44
Gambar 4.12 Skema Fragmentasi Kamfena .....	44
Gambar 4.13 Spektrum Massa p-Simena.....	45
Gambar 4.14 Skema Fragmentasi p-Simena.....	45
Gambar 4.15 Spektrum Massa $\beta$ -Pinena.....	46
Gambar 4.16 Skema Fragmentasi $\beta$ -Pinena.....	46
Gambar 4.17 Spektrum Massa $\alpha$ -Terpinena .....	47
Gambar 4.18 Skema Fragmentasi $\alpha$ -Terpinena.....	47
Gambar 4.19 Spektrum Massa 3-Karena .....	47
Gambar 4.20 Skema Fragmentasi 3-Karena .....	47
Gambar 4.21 Spektrum Massa Limonena.....	48
Gambar 4.22 Skema Fragmentasi Limonena.....	48

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Skema Kerja .....	56
Lampiran 2. Hasil Analisis XRD H-ZA.....	61
Lampiran 3. Hasil Analisis XRD Zr-ZA.....	62
Lampiran 4. Hasil Analisis SAA H-ZA .....	63
Lampiran 5. Hasil Analisis SAA Zr-ZA.....	65
Lampiran 6. Hasil Analisis FT-IR Minyak Terpentin.....	67
Lampiran 7. Hasil Analisis GC Minyak Terpentin .....	68
Lampiran 8. Hasil Analisis GC Reaksi Isomerisasi $\alpha$ -Pinena dengan Katalis Zr-ZA .....	70
Lampiran 9. Hasil Analisis GC-MS Reaksi Isomerisasi $\alpha$ -Pinena dengan Katalis Zr-ZA pada Daya 640 watt dengan Waktu 15 Menit.....	100

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Produksi minyak terpentin dari getah pinus sampai dengan bulan Desember 2012, dilaporkan mencapai 15.340 ton dengan luas hutan pinus sekitar 163.150 hektar. Adanya peningkatan permintaan industri atas minyak terpentin sebagai bahan baku farmasi, parfum, pelarut, resin dan polimer menyebabkan permintaan pasar terhadap minyak terpentin ini semakin meningkat setiap tahunnya serta didukung pula oleh adanya kecenderungan “*back to nature*” untuk memenuhi kebutuhan industri di Indonesia bahkan di dunia (Laporan Tahunan Perum Perhutani, 2012). Komponen utama dalam minyak terpentin adalah  $\alpha$ -pinena, minyak terpentin Indonesia mengandung sekitar 57-86%  $\alpha$ -pinena, 8-12% 3-karena dan golongan monoterpena lainnya dengan jumlah minor (Wiyono *et al.*, 2006; Masruri *et al.*, 2007).



Gambar 1.1 Pohon Pinus

Sekitar 80% dari terpentin di Indonesia selama ini diekspor ke negara-negara di Eropa, India, Korea Selatan, Jepang dan Amerika Serikat. Usaha untuk meningkatkan nilai ekonomi minyak terpentin adalah dengan melakukan



transformasi senyawa  $\alpha$ -pinena. Salah satu usaha yang dilakukan adalah dengan melakukan reaksi hidrasi senyawa  $\alpha$ -pinena (Wijayati *et al.*, 2014).

Alfa-pinena merupakan bahan dasar untuk sintesis senyawa-senyawa yang memiliki harga jual tinggi seperti terpineol, kamfer, bornil klorida, dan kamfena (Masruri, 2005; Masruri *et al.*, 2014) dalam skala industri. Adanya cincin reaktif berupa ikatan rangkap di dalam struktur  $\alpha$ -pinena menyebabkan senyawa ini tergolong dalam senyawa organik bahan alam yang menarik dan menguntungkan. Prinsipnya  $\alpha$ -pinena dapat diubah secara kimia menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa yang lebih berguna melalui reaksi adisi, reaksi hidrasi dan isomerisasi (Jozef-Zsolt, 2011).

Isomerisasi  $\alpha$ -pinena dapat menghasilkan senyawa bisiklik dan monosiklik, produk bisiklik seperti kamfena dan trisiklena, sedangkan produk monosiklik seperti limonena, p-simena dan terpinolena. Hasil intermediet dari isomerisasi  $\alpha$ -pinena ini digunakan sebagai bahan pewangi, kosmetik, makanan, farmasi, perasa dan juga sebagai pelarut (Wang *et al.*, 2010).

Katalis homogen telah digunakan oleh sebagian besar industri dan menimbulkan dampak negatif berupa limbah asam berbahaya dengan jumlah besar. Mengingat keselamatan lingkungan dan alasan ekonomis, ada upaya berkelanjutan untuk menggantikan katalis asam konvensional dengan katalis asam padat heterogen. Katalis heterogen dapat digunakan sebagai alternatif dengan peluang positif terkait peningkatan hasil dan selektivitas proses yakni melalui reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena (Reddy *et al.*, 2005). Penelitian tentang katalis saat ini sangat berkembang dan dititikberatkan pada pemilihan katalis dengan aktivitas, selektivitas serta stabilitas termal yang tinggi. Hal ini disebabkan tiga karakter utama tersebut sangat diperlukan selama proses katalitik berlangsung. Katalis yang baik adalah katalis yang memiliki kemampuan optimal dalam beberapa proses selama katalisis, antara lain sifat adsorpsi umpan dan produk, kecepatan transpor molekul dari dan ke sisi aktif oleh difusi dan sifat intrinsik dari beberapa reaksi. Preparasi katalis sangat diperlukan agar reaktan dapat mencapai sisi aktif secara maksimal (Li *et al.*, 2008; Wijayati *et al.*, 2014).

Beberapa penelitian mengenai isomerisasi  $\alpha$ -pinena telah dikembangkan, di antaranya, Severino *et al.*, (1996) melakukan reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan zeolit sebagai katalisnya, mereka menyimpulkan bahwa situs asam Lewis pada katalis tersebut (lebih lemah dari situs Bronsted) bermanfaat untuk pembentukan senyawa bisiklik, sedangkan situs Bronsted bertanggung jawab untuk pembentukan senyawa monosiklik. Yadav *et al.*, (2004) melakukan reaksi katalisis menggunakan montmorilonit dimodifikasi dengan asam sulfat, diperoleh hasil konversi senyawa  $\alpha$ -pinena mencapai 96% dengan selektivitas produk kamfena sebesar 39-49%. Hasil produk monoterpena terkait dengan konsentrasi asam sulfat yang digunakan. Konsentrasi asam sulfat 1M dan 4M menghasilkan limonena, sedangkan konsentrasi asam sulfat 5M dan 9M menghasilkan  $\alpha$ -terpinena. Konversi dan selektivitas tertinggi untuk produk kamfena diperoleh pada temperatur 150°C.

Encormier *et al.*, (2003) mempelajari reaksi katalisis dengan zirkonium sulfat, dan menemukan bahwa beban rendah S, situs asam lemah yang dibentuk mendukung pembentukan kamfena, sedangkan beban tinggi untuk situs asam kuat yang terbentuk mendukung pembentukan limonena. Volzone *et al.*, (2001) juga telah melakukan penelitian reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan katalis zirkonium sulfat, zirkonium sulfat dimodifikasi dengan Fe dan Mn, zirkonium dengan molibdat dan zirkonium dengan wolfram, kaolin dan bentonit *clay*. Hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena dipengaruhi oleh keasaman katalis, jenis situs aktif (Bronsted atau Lewis) dan kekuatan mereka mempengaruhi selektivitas untuk produk bisiklik dan monosiklik.

Salah satu jenis katalis yang banyak digunakan saat ini adalah zeolit. Zeolit banyak dimanfaatkan sebagai katalis karena memiliki struktur kerangka tiga dimensi dengan rongga di dalamnya dan luas permukaan yang besar. Zeolit yang berfungsi sebagai katalis mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekuler dari reaksi yang terjadi.

Zeolit alam adalah salah satu material yang banyak terdapat pada daerah pegunungan berapi yang berasal dari transformasi abu vulkanik. Zeolit alam lebih

mudah dibandingkan zeolit sintesis. Lokasi Indonesia yang terletak pada daerah jalur pegunungan vulkanik memberikan kekayaan sumber daya alam mineral yang beragam, termasuk banyaknya lokasi sumber zeolit alam. Zeolit alam memiliki beberapa kegunaan diantaranya dapat digunakan sebagai adsorben, dehidrasi, separator, penukar ion dan katalis. Pengolahan zeolit alam menjadi katalis juga telah banyak dilakukan di antaranya dengan pengembunan dengan logam Cr (Setyawan dan Handoko, 2002), pengembunan dengan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  untuk meningkatkan keasamannya (Trisunaryanti *et al.*, 2007). Logam-logam yang sering digunakan sebagai katalis adalah jenis logam transisi yang memiliki orbital d belum penuh (Augustine, 1996).

Logam zirkonium merupakan logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan promotor yang dapat meningkatkan kinerja katalis (Sugiyanto, 2010). Namun, luas permukaan yang relatif rendah dan keasaman lemah menyebabkan terbatasnya aplikasi yang luas dalam katalisis (Anderson *et al.*, 2000). Dalam rangka meningkatkan luas permukaan, zirkonium dapat dikombinasikan dengan beberapa bahan yang memiliki luas permukaan yang tinggi seperti silika.

Zeolit alam pada umumnya memiliki stabilitas termal yang tidak terlalu tinggi, ukuran pori tidak seragam dan aktivitas katalitik rendah sehingga perlu dilakukan modifikasi atau aktivasi. Aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan perlakuan asam, yaitu mereaksikan zeolit dengan larutan asam seperti HCl, HF, dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Khairinal *et al.*, 2000), HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Heraldly, 2003). Zeolit alam teraktivasi dimungkinkan dapat digunakan sebagai katalis asam dalam reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena.

Pada penelitian ini, penulis mencoba menerapkan penggunaan katalis heterogen berupa Zr-ZA terhadap reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena. Metode yang digunakan dalam pengembunan logam Zr terhadap zeolit alam adalah metode impregnasi.

## 1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini dibuat katalis Zr-ZA dan uji katalitiknya terhadap isomerisasi senyawa  $\alpha$ -pinena. Dari reaksi isomerisasi ini diketahui apakah reaksi ini dapat membentuk suatu senyawa hasil dengan presentase yang tinggi. Pada penelitian ini juga akan diberikan perbedaan perlakuan terhadap daya *microwave* dan waktu pada reaksi isomerisasi, sehingga akan diperoleh daya dan waktu optimum pada reaksi isomerisasi untuk menghasilkan produk tertentu dengan randemen tertinggi.

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimanakah pengaruh daya *microwave* terhadap hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis Zr-ZA?
2. Bagaimanakah pengaruh waktu terhadap hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan *microwave* ?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui pengaruh daya *microwave* terhadap senyawa hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis Zr-ZA.
2. Mengetahui pengaruh waktu terhadap senyawa hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan *microwave*.

## 1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang ingin dicapai dalam penelitian ini diantaranya:

a. Bagi Peneliti

1. Mengembangkan pengetahuan mengenai penggunaan katalis Zr-ZA untuk reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena.
2. Memberi informasi pengaruh waktu dan daya *microwave* pada reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena terhadap senyawa hasil isomer  $\alpha$ -pinena.

b. Bagi Pengembangan IPTEK

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

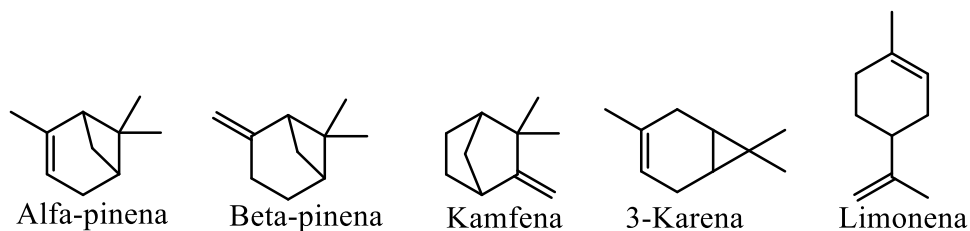
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Minyak Terpentin

Minyak terpentin merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang dapat diperoleh dari getah pinus dan dapat dihasilkan dari kayu pohon pinus. Minyak terpentin berasal dari pohon pinus yang diambil getahnya dengan cara disadap pada bagian pohonnya dengan menggunakan alat khusus. Komponen yang terdapat dalam minyak terpentin bervariasi tergantung pada jenis pohon penghasil, umur, musim sadap dan cara mengisolasi. Minyak terpentin mempunyai beberapa manfaat, misalnya pada industri farmasi digunakan sebagai obat luar, industri cat digunakan sebagai pengencer (*thiner*), dan juga digunakan sebagai pelarut lilin. 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 merupakan cairan tidak berwarna (jernih), memiliki bau yang khas dan pedas, dan mudah terbakar. Komposisi minyak terpentin bervariasi tergantung pada jenis pohon penghasil, umur, musim sadap, dan cara isolasi. Terpentin merupakan bagian hidrokarbon yang mudah menguap dari getah pinus. Hidrokarbon ini dipisahkan dari bagian yang tidak menguap (*gondrukem*) melalui cara penyulingan (Sastroamidjojo, 2002). Minyak terpentin Indonesia memiliki kandungan utama berupa  $\alpha$ -pinena,  $\beta$ -pinena, 3-karena, limonena dan kamfena (Haneke, 2002). Komponen tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Komponen minyak terpentin (Haneke, 2002)

Sifat minyak terpentin (pada umumnya) disajikan pada Tabel 2.1.

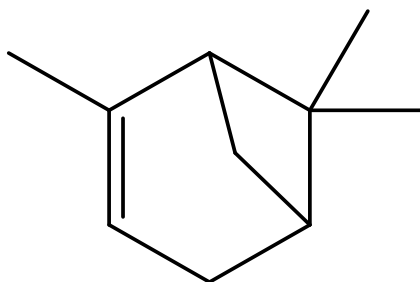
Tabel 2.1 Sifat Minyak Terpentin

Sifat	Keterangan
Penampakan fisik	cairan tak berwarna
Titik didih	150-160°C
Titik lebur	-60 sampai -50°C
Densitas	0,854-0,868 g/cm <sup>3</sup>
Kelarutan dalam air	tidak larut (larut dalam benzena, kloroform, eter, petroleum eter, minyak)
Bau	memiliki bau khas

Sumber: SNI minyak terpentin

## 2.2 $\alpha$ -Pinena

Senyawa  $\alpha$ -pinena merupakan senyawa organik dari golongan senyawa terpena dan termasuk ke dalam senyawa alkena yang mengandung cincin reaktif karena adanya ikatan rangkap dan dapat ditemukan pada berbagai minyak pohon jenis konofer terutama pinus. Senyawa  $\alpha$ -pinena didapatkan dari proses produksi bubuk kertas berbahan dasar kayu pinus dengan kandungan sekitar 92% atau dari hasil isolasi minyak terpentin dengan destilasi pengurangan tekanan (Aguirre, 2005). Nama IUPAC dari senyawa ini adalah 2,6,6-trimetil bisiklo [3,1,1]-2-heptena dengan struktur seperti yang tersedia dalam Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur Senyawa  $\alpha$ -Pinena

Sifat senyawa  $\alpha$ -pinena pada umumnya ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2.2 Sifat Senyawa  $\alpha$ -Pinena

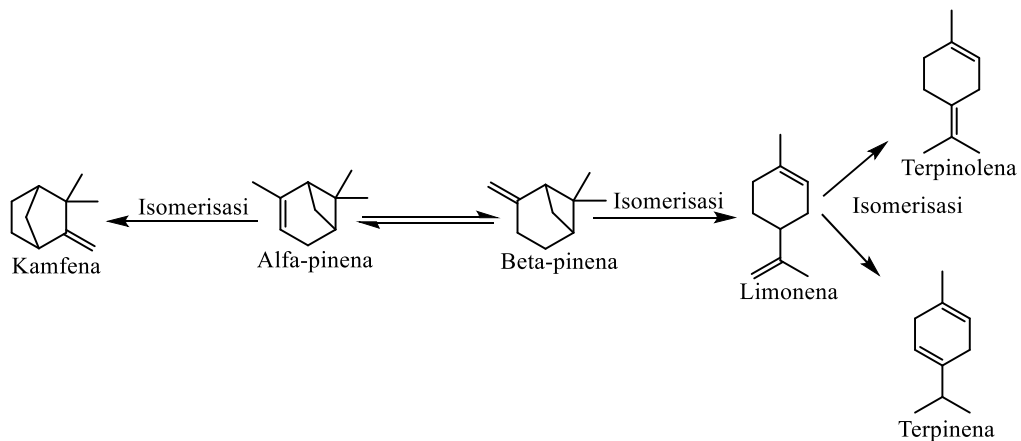
Komponen	Keterangan
Rumus molekul	$C_{10}H_{16}$
Kenampakan	Tidak berwarna
Densitas (20°C)	0,858 g/mL
Titik lebur	-64 °C, 209 K, -83 °F
Titik didih	155 °C, 428 K, 311 °F
Kelarutan dalam air	Sukar larut
Indeks bias	1,4656

### 2.3 Reaksi Isomerisasi

Senyawa dengan rumus molekul yang sama, tetapi berbeda beberapa sifat fisika dan kimianya, disebut isomer dan peristiwa dimana terjadi perubahan ulang posisi atom karbon dan atom lainnya dalam satu molekul, disebut isomerisasi. Perbedaan sifat fisika dan kimia tersebut disebabkan karena adanya perbedaan mengenai pengaturan atom karbon dalam isomer-isomernya. Lin *et al.* (1968) mengemukakan bahwa terdapat hubungan antara energi isomerisasi *cis-trans* dengan energi aktivasi ikatan  $\pi$ . Perhitungan menunjukkan bahwa energi aktivasi ikatan  $\pi$  sebesar ~62 kkal/mol, yang mendekati harga aktivasi isomerisasi *cis-trans* 2-butena yaitu sebesar 62,8 kkal/mol, diperoleh dengan pemanasan pada temperatur 700 K. Oleh karena itu, dalam isomerisasi *cis-trans*, diperlukan energi aktivasi untuk memecahkan ikatan  $\pi$  reaktan.

Hasil isomerisasi  $\alpha$ -pinena dapat melalui dua jalur paralel (Corma *at al.*, 2007; Florest-Holguin *et al.*, 2008), seperti yang ditunjukkan dalam gambar 3. Jalur yang pertama yaitu ekspansi cincin menghasilkan produk bi- 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.





Gambar 2.3 Jalur Isomerisasi  $\alpha$ -Pinena (Florest-Holguin, 2008)

Proses isomerisasi  $\alpha$ -pinena di industri sekarang didasarkan pada katalis asam  $\text{TiO}_2$  (Gscheidmeier *et al.*, 1998) yang berlangsung dalam sistem tertutup pada temperatur 150-170 °C. Namun, modifikasi  $\text{TiO}_2$  dengan sulfat masih sedikit dibahas, sedangkan reaksi pada temperatur yang tinggi menyebabkan konsumsi energi yang besar. Oleh karena itu, berbagai katalis heterogen dipelajari dalam rangka menemukan katalis yang stabil pada kondisi reaksi yang ringan, seperti *clay*, katalis hetero-silika, zirkonium sulfat, tanah liat, zeolit yang dimodifikasi, dan beberapa bahan mesopir (Wang *et al.*, 2010)

## 2.4 Katalis Heterogen

Sistem katalis heterogen adalah sistem yang paling luas digunakan dalam industri, hal ini disebabkan karena sistem katalis heterogen memiliki beberapa keuntungan, misalnya dapat digunakan pada temperatur tinggi sehingga dapat dioperasikan pada berbagai kondisi. Kemudian secara luas digunakan karena tidak memerlukan tahap yang panjang untuk memisahkan produk dari katalis. Sakai T *et al.*, (2009) dan de Godoi *et al.*, (2010) mengungkapkan bahwa katalis heterogen dapat memberikan aktivitas katalitik hijau (*green catalytic activity*) dan dapat didaur ulang (regenerasi).

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).

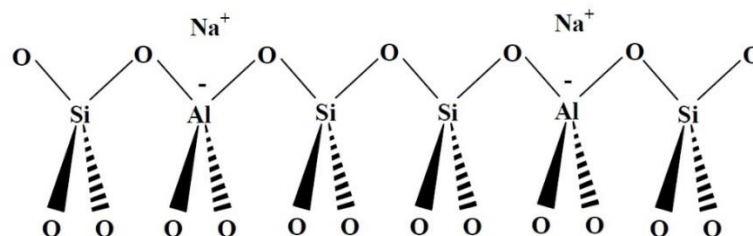
Proses katalis heterogen lebih kompleks dibandingkan dengan katalis homogen, karena katalis yang digunakan berbeda fasanya dengan reaktan, sehingga katalis tidak terdistribusi secara merata dalam medium reaksi. Mekanisme katalis heterogen meliputi lima langkah (Kurnia, 2007), yaitu:

- 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.

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.

## 2.5 Zeolit Alam

Zeolit alam merupakan kristal aluminosilikat dengan rumus struktur  $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ , n merupakan valensi kation M, x+y jumlah total dari tetrahedral per unit *cell* dan y/x adalah rasio atom Si/Al yang bervariasi mulai dari minimum 1 hingga tak terbatas. Zeolit merupakan material yang memiliki *lattice* yang besar dan oksigen sebagai pembawa muatan negatif. Silika alumina terasosiasi dengan muatan positif pada struktur antar lapis, seperti ion natrium.



Gambar 2.4 Struktur Kerangka Zeolit Alam (Suwalsih, 2011)

Zeolit alam secara umum digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi yang memerlukan katalis asam. Zeolit alam memiliki katalis asam yang tinggi

dibandingkan dengan silika atau alumina untuk beberapa reaksi. Zeolit alam juga memberikan aktivitas dan selektivitas yang tinggi dalam berbagai reaksi. Sebagian besar reaksi disebabkan oleh sifat asam katalis. Perlakuan pemanasan menyebabkan perubahan keasaman zeolit alam. Zeolit alam sangat dikembangkan untuk aktivitas katalitik asam yang tinggi, dimana rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 10$ .

Aktivitas katalitik berkaitan dengan adanya situs asam dan afinitas proton didalam kerangka zeolit alam. Aktivitas katalitik zeolit alam dapat dipengaruhi oleh situs asam Bronsted dan Lewis. Situs asam Bronsted adalah situs yang dapat melepaskan  $\text{H}^+$  dan situs asam Lewis adalah situs yang dapat menerima pasangan elektron (Akpolat *et al.*, 2004). Zeolit alam mempunyai kerangka struktur tiga dimensi yang tersusun atas unit tetrahedron  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  dan  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , yang saling berikatan melalui atom oksigen, membentuk pori-pori dengan ukuran pori antara 2 sampai 8 Å, bergantung pada jenis mineralnya. Tetrahedron  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  dan  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , bilangan oksidasi Al dan Si masing-masing 3 dan 4. Struktur zeolit alam  $\text{Si}^{4+}$  dapat digantikan dengan  $\text{Al}^{3+}$  sehingga terbentuk muatan berlebih pada Al, hal ini mengakibatkan struktur zeolit kelebihan muatan negatif. Untuk menetralkan muatan negatif kerangka zeolit alam, zeolit alam mengikat kation-kation alkali atau alkali tanah seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  atau  $\text{Ca}^+$ . Kation-kation tersebut terletak diluar tetrahedron, dapat bergerak bebas dalam rongga-rongga zeolit alam dan dapat dipertukarkan dengan kation-kation lainnya (Silalahi *et al.*, 2011). Keberadaan rongga pada zeolit alam memberikan luas permukaan internal yang besar, sehingga dapat menampung 100 kali molekul lebih banyak dibanding katalis amorf pada jumlah yang sama (Sibarani, 2012)

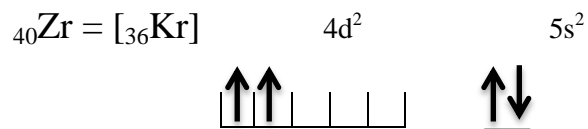
## 2.6 Zirkonium

Zirkonium adalah logam putih keabuan yang jarang dijumpai di alam bebas. Zirkonium banyak terdapat dalam mineral seperti zirkon dan baddelyit. Zirkonium merupakan salah satu unsur di alam yang memiliki sifat tahan terhadap temperatur tinggi.

Zirkonium tidak terdapat dalam bentuk bebas di alam melainkan dalam bentuk zirkonium silikat ( $\text{ZrSiO}_4$ ) dan zirkonium oksida pada badelleyit ( $\text{ZrO}_2$ ).

Zirkonium banyak didapatkan dalam batuan vulkanik, basalt, dan batuan granit. Dalam jumlah sedikit zirkonium terdapat pada banyak mineral seperti mineral titanat, tantolo niobat, tanah jarang, silikat, dan sebagainya. Dalam jumlah agak besar, zirkonium terdapat pada mineral badelleyit dan mineral zirkon atau campuran dari zirkon dioksida dan zirkon silikat ( $ZrSiO_4$ ).

Zirkonium termasuk golongan IV B yang termasuk dalam unsur transisi yaitu unsur blok d yang konfigurasi elektronnya diakhiri oleh sub kulit d. Konfigurasi elektron dari logam zirkonium adalah sebagai berikut:



Zirkonium dapat dipakai sebagai katalis, hal ini berhubungan belum penuhnya pengisian elektron pada orbital d. Sesuai aturan Hund, pada orbital 4d ini terdapat 2 elektron tidak berpasangan keadaan itulah yang menentukan sifat zirkonium, termasuk peranannya dalam reaksi katalitik. Oleh karena itu logam zirkonium mudah membentuk ikatan kovalen koordinat sehingga pembentukan zat antara pada permukaan katalis menjadi lebih mudah.

Zirkonium mempunyai dua bentuk allotropi yaitu  $\alpha$  dengan struktur heksagonal, stabil pada temperatur  $863^\circ\text{C}$  ke bawah dan bentuk  $\beta$  dengan struktur kubik berkisi-kisi yang stabil pada temperature  $863^\circ\text{C}$  ke atas. Logam zirkonium tahan terhadap korosi, tidak bereaksi dengan air, asam (nitrat, sulfat sebagai pelarut) meskipun dengan pemanasan. Pada temperatur tinggi, zirkonium dapat bereaksi dengan oksigen, nitrogen, halogen, sulfur, hidrogen maupun karbon. Zirkonium hasil pengolahan dari pasir zirkon dalam pemanfaatannya dapat dipadukan dengan unsur-unsur logam lain, yang disebut zircaloy. Logam yang biasa ditambahkan antara lain krom (Cr), besi (Fe), nikel (Ni), timah putih (Sn), dan tembaga (Cu). Sifat fisika zirkonium disajikan dalam Tabel 3 (Sajima, 2008).

Tabel 2.3 Sifat Fisik Zirkonium

Nama, lambang, nomor atom	Zirkonium, Zr, 40
Fase	Padat
Titik lebur	2128 K, 1855 °C, 3371 °F
Titik didih	4682 K, 4409 °C, 7968 °F

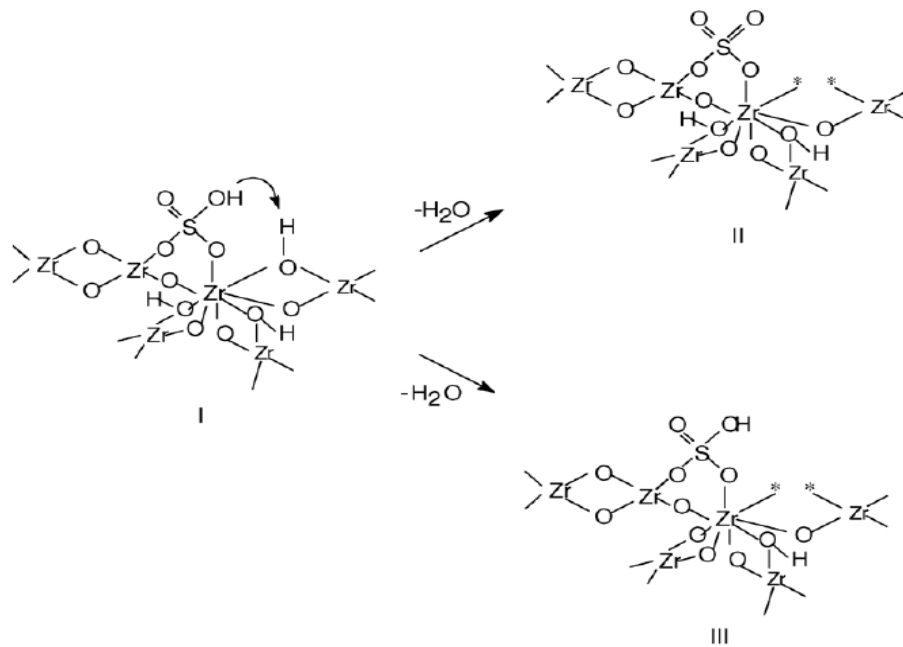
Nora Comelli *et al.*, (2006) melakukan isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan zirkonium-sulfat dengan dan tanpa modifikasi Fe dan Mn, zirkonium dengan molibdenum dan tungsten, kaolinitik dan bentonit *clay*. Aktivitas pada reaksi ini terkait dengan keasaman katalis dan jenis situs aktif, serta kekuatan pengaruhnya terhadap rasio selektivitas dalam produk bisiklik menjadi produk monosiklik.

## 2.7 Reaksi Isomerisasi Dengan Katalis Heterogen yang Lain

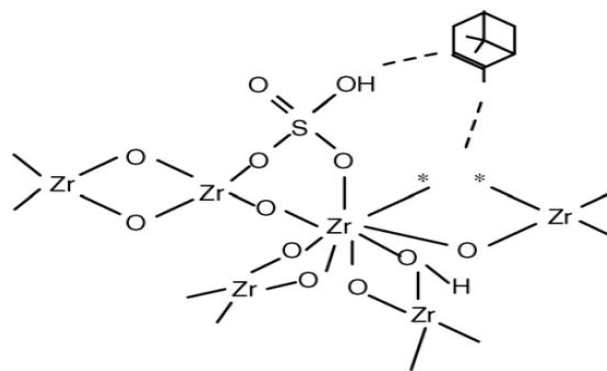
Seiring perkembangan ilmu pengetahuan dan keilmiahan dalam bidang penelitian, telah terjadi peningkatan minat dalam menerapkan katalis heterogen untuk reaksi organik, diantara reaksi tersebut adalah isomerisasi  $\alpha$ -pinena. Zirkonium sulfat telah dipelajari secara luas karena mampu mengkatalisis reaksi isomerisasi alkena rantai pendek secara langsung pada temperatur yang relatif rendah. Zirkonium sulfat sangat sensitif terhadap kondisi preparasi dan proses aktivasi yang digunakan sebelum reaksi.

Suhu aktivasi mempunyai peran yang sangat penting dalam penentuan keasaman katalis karena sifat higroskopis dan pengaruh pada selektivitas reaksinya. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam rangka mencoba untuk membangun model reaksi untuk menjelaskan perilaku katalis ini. Clearfield *et al.*, (1994) mengusulkan suatu model reaksi (Gambar 2.5) berdasarkan anggapan bahwa spesies dominan adalah ion bisulfat bila katalis dibuat dengan asam sulfat, sehingga membentuk spesies I. Ion bisulfat dapat bereaksi dengan pemanasan terhadap gugus hidroksil yang berdekatan menghasilkan asam Lewis, sehingga membentuk spesies II, atau air dibebaskan dari dua kelompok hidroksil untuk mempertahankan utuh struktur ion bisulfat, spesies III, dan kemudian menghasilkan asam Bronsted. Keasaman ini diproduksi oleh fakta bahwa situs

Lewis di sekitar gugus S-O-H dengan kuat menarik elektron, melemahkan ikatan dan memudahkan lepasnya ion  $H^+$  (Gambar 5).



Gambar 2.5 Mekanisme Pembentukan Katalis (Clearfield, 1994)



Gambar 2.6 Mekanisme Reaksi Isomerisasi  $\alpha$ -Pinena dengan Katalis Zr-ZA (Clearfield, 1994)

Penerapan katalis heterogen untuk reaksi organik telah dilakukan dengan memakai katalis homogen. Melakukan reaksi katalisis isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan montmorilonit alami India dimodifikasi asam sulfat dengan pertukaran ion. Lebih dari 96% konversi  $\alpha$ -pinena diperoleh untuk montmorilonit *clay* dengan selektivitas kamfena mulai dari 39 sampai 49%. Untuk perlakuan asam terhadap *clay* dibuat dengan mereaksikan dengan normalitas asam rendah

(1-4N), dengan limonena sebagai produk utama sedangkan untuk asam normalitas tinggi (5-9N),  $\alpha$ -terpinena adalah produk utama dari terpena monosiklik.

## 2.8 Microwave

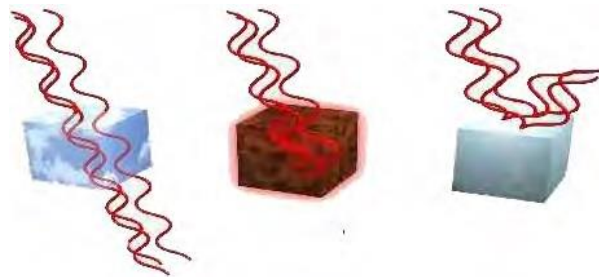
Penerapan *microwave* didasarkan pada sifat-sifat mekanisme pemanasan cepat dan selektif dalam proses rekayasa lingkungan. Pemanasan cepat dari bahan adalah hasil dari faktor disipasi dari bahan (loss tangent), yang merupakan rasio faktor kerugian relatif ( $\epsilon''$ ) untuk konstanta listrik ( $\epsilon'$ ) material. Ukuran relatif dari kepadatan energi *microwave* dalam materi adalah konstanta dielektrik, sedangkan, rekening faktor kerugian relatif untuk mekanisme internal dan menunjukkan jumlah energi MW yang hilang dalam bahan sebagai energi panas. Bahan memiliki  $\epsilon$  tinggi dapat dengan mudah menyerap dan mengubah energi menjadi panas (Mishra *et al.*, 2009).

Tian *et al.*, (2005) menyimpulkan bahwa pengaruh iradiasi *microwave* pada reaksi itu karena pemanasan dielektrik dan tindakan non-termal. *Microwave* iradiasi mengakibatkan perubahan struktur molekul. Ini adalah radiasi non-pengion menyebabkan gerak molekul oleh migrasi ion dan dipol dalam molekul. Mekanisme pemanasan radiasi *microwave* adalah dengan polarisasi dipolar yang hasil dari inersia antarmolekul dan bertanggung jawab untuk sebagian besar MW pemanasan, mekanisme konduksi dan polarisasi antar muka (Remya *et al.*, 2011). Prinsip pemisahan *microwave* yang disebabkan molekul dilaporkan oleh Kong *et al.*, (2006), sedangkan dipole dikenakan frekuensi tinggi dan bervariasi medan elektromagnetik.

Rotasi dipol tidak bisa bersaing dengan medan elektromagnetik dari *microwave*, yang mengarah ke penundaan waktu dan menyebabkan konversi kuantitas substantial dari energi gelombang mikro untuk memanaskan. Pengaruh konsentrasi, suhu dan frekuensi *microwave* pada permitivitas *microwave* campuran asam-air naftenat dilaporkan oleh (Mishra, 2007).

### 2.8.1 Mekanisme Pemanasan Gelombang Mikro

Gelombang mikro merupakan gelombang elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang antara 1,0 cm – 1,0 m dan frekuensi antara 0,3 – 3,0 GHz (Taylor, 2005). Menurut Ramadhan (2005), gelombang elektromagnetik merupakan energi listrik dan magnet yang bergerak bolak balik (*oscillate*) dan menghasilkan gelombang yang harmonis. Copson (1975), menyatakan bahwa frekuensi gelombang mikro mempunyai kesamaan dengan gelombang pada radar dan telekomunikasi, sehingga untuk menghindari gangguan pada radar dan telekomunikasi maka pada tahun 1859 di Genewa, *Federal Communications and International Radio Regulation* menyetujui empat frekuensi gelombang mikro untuk digunakan dalam industri, sains, kedokteran dan aplikasi lainnya, yaitu  $915\pm 25$ ,  $2450\pm 13$ ,  $5800\pm 75$ , dan  $1250\pm 125$  MHz. Diantara frekuensi-frekuensi tersebut yang paling banyak digunakan untuk *microwave*  $2450\pm 13$  MHz yaitu pada panjang gelombang 12,25 cm. Sumber tenaga bagi *microwave* adalah magnetron. Pada frekuensi 2,45 GHz, magnetron bisa menghasilkan daya antara 100-2000 W, bahkan tingkat maksimum mencapai 6-10 kW.



Gambar 2.7 Karakteristik Gelombang Mikro (Taylor, 2005)

Menurut Soesanto (2007), penggunaan energi gelombang mikro pada *microwave* termasuk mekanisme perpindahan panas secara radiasi, merupakan perpindahan panas kesuatu benda tanpa adanya kontak fisik, melalui gerakan gelombang. Menurut Tylor (2005), mekanisme dasar dari pemanasan gelombang mikro disebabkan adanya agitasi molekul-molekul polar atau ion-ion yang bergerak (*oscillate*) karena adanya gerakan medan magnetik atau elektrik. Adanya gerakan medan magnetik dan elektrik menyebabkan partikel-partikel mencoba



untuk berorientasi atau mensejajarkan dengan medan tersebut. Pergerakan partikel-partikel tersebut dibatasi oleh gaya pembatas (interaksi partikel dan ketahanan elektrik). Hal itu menyebabkan gerakan partikel tertahan dan gerakan acak sehingga menghasilkan panas.

Radiasi gelombang mikro berbeda dengan metode pemanasan konvensional. Radiasi gelombang mikro memberikan pemanasan yang merata pada campuran reaksi. Pemanasan konvensional oil bath atau heating mantle memanaskan lingkungan dahulu baru kesistemnya. Akibat distribusi panas seperti itu selalu terjadi pemanasan yang tidak merata (Taylor, 2005).

## **2.9 Analisis dan Karakterisasi**

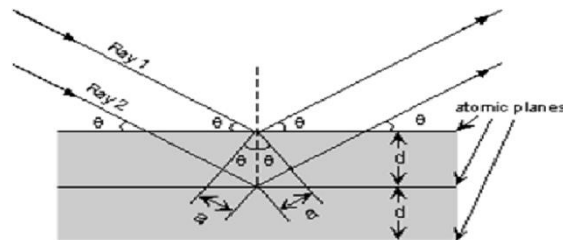
### **2.9.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)**

Difraksi sinar-X merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan, dengan cara hamburan sinar-X. 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. Alat yang digunakan disebut *X-Ray Diffractometer (XRD)*.

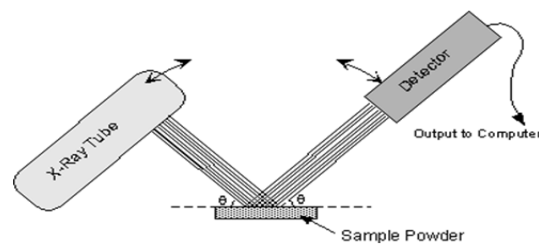
Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis (Calvin, 2007).

Proses difraksi sinar-X seperti disajikan pada gambar 2. Sinar-X dibiaskan dan ditangkap oleh detektor kemudian ditejemahkan sebagai puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkan. Tiap puncak yang muncul pada pola difraktogram mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini

kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk semua jenis material (Nelson, 2010).



Gambar 2.8 Model Difraksi sinar-X pada Kisi Kristal (Nelson, 2010)



Gambar 2.9 Proses Analisa Difraksi Sinar X (Nelson, 2010)

### 2.9.2 Isoterm BET

Isoterm BET merupakan salah satu metode penentuan luas permukaan zat padat dengan prinsip adsorpsi molekul gas pada permukaan padatan. Isoterm BET menyediakan informasi dasar untuk teknik analisis penentuan luas permukaan spesifik suatu material. Kriteria luas permukaan yang ditentukan menggunakan metode analisis isoterm BET adalah:

- a) Rendah (Low Surface area) yaitu kurang dari  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,
- b) Sedang (Moderate surface area) yaitu  $50\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,
- c) Tinggi (High surface are) yaitu  $200\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$ ,
- d) Sangat tinggi (Very high surface area) yaitu lebih dari  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Distribusi pori diklasifikasikan menjadi:

1. Mikropori (berpori kecil) yaitu kurang dari 0,5 nm,
2. Mesopori (berpori sedang) yaitu 1,0-3,0 nm,
3. Makropori (berpori besar) yaitu lebih dari 5,0 nm

Konsep dari teori ini adalah lanjutan dari teori isoterm Langmuir, dimana teori adsorpsi monolayer molekul ke adsorpsi multi layer dengan diikuti hipotesis: (a) molekul gas yang teradsorp pada permukaan padatan dapat membentuk lapisan tak berhingga, (b) tidak ada interaksi antar masing-masing layer, (c) tiap layer memenuhi teori isoterm Langmuir.

### **2.9.3 Fourier Transform Infrared (FT-IR)**

Spektroskopi inframerah yang biasa dikenal dengan *fourier transform infrared* (FTIR) adalah instrumen analisis kimia yang digunakan untuk indentifikasi gugus fungsi dengan metode berdasarkan spektra absorpsi sinar inframerahnya. Metode ini komposisi gugus fungsi dari senyawa sehingga dapat memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Sampel yang digunakan dapat berupa padatan, cairan ataupun gas. Analisa dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi.

Spektroskopi inframerah, sama halnya dengan tipe penyerapan energi yang lain maka molekul akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi bila menyerap radiasi inframerah. Penyerapan radiasi inframerah merupakan proses kuantisasi dan hanya frekuensi (energi) tertentu dari radiasi inframerah yang akan diserap oleh molekul. Pada spektroskopi inframerah, inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi inframerah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, oleh karena itu tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan.

Akibatnya setiap molekul akan mempunyai spektrum inframerah yang karakteristi pada konstrasi tertentu, yang dapat dibedakan dari spektrum lainnya melalui posisi dan intensitas pita serapan, sehingga dapat digunakan untuk penjelasan struktur, indentifikasi dan analisis kuantitatif (Sastrohamidjojo, 1992)

#### **2.9.4. Gas Chromatography (GC)**

Kromatografi gas merupakan salah satu teknik pemisahan yang sering digunakan dalam analisis kimia. Proses pemisahan komponen-komponen sampel dalam kromatografi gas berlangsung di dalam kolom berdasarkan interaksi komponen sampel dan fase diam. Komponen-komponen yang dipisahkan, didistribusikan di antara dua fase, yaitu fase diam dan fase gerak. Fase gerak berfungsi membawa sampel, sedangkan fase diam berfungsi untuk mengadsorpsi atau partisi komponen. Interaksi tersebut dapat berupa adsorpsi atau partisi, jika fase diamnya berupa padatan berpori, maka peristiwanya adalah adsorpsi dan bila fase diamnya berupa cairan maka peristiwanya adalah partisi gas-cair.

Proses kromatografi gas mirip dengan peristiwa gabungan antara ekstraksi dan destilasi. Proses pemisahannya dapat dipandang sebagai serangkaian peristiwa partisi, dimana sampel masuk kedalam fase cair dan selang beberapa waktu akan teruap kembali. Interaksi antara fase gerak dan fase diam sangat menentukan beberapa lama komponen-komponen akan ditahan. Komponen yang mempunyai afinitas lebih kecil (tidak suka) terhadap fase diam akan keluar terlebih dahulu dari kolom, sedangkan komponen dengan afinitas besar (larut dengan baik) terhadap fase diam akan keluar dari kolom setelah komponen dengan afinitas lebih kecil.

Kromatografi gas metode yang tepat dan cepat untuk memisahkan campuran yang sangat rumit. Waktu yang dibutuhkan beragam, mulai dari beberapa detik untuk campuran sederhana sampai beberapa menit untuk campuran yang mengandung 500-1000 komponen. Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu retensi yang khas untuk setiap komponen. Waktu retensi adalah waktu yang menunjukkan berapa lama suatu senyawa tertahan dalam kolom.

Prinsip kerja alat kromatografi gas yaitu sampel diinjeksikan kedalam injektor, sampel dibawa oleh gas pembawa masuk ke dalam kolom yang berisi padatan sebagai fase diam. Fase diam memiliki sifat yang dapat berinteraksi dengan komponen-komponen dalam sampel, sehingga dapat menghambat laju alir masing-masing komponen. Besarnya hambatan untuk setiap komponen yang berbeda, sehingga keluarnya sampel diujung kolom tidak bersamaan. Komponen yang keluar dari kolom dilewatkan ke detektor, signal dari detektor dikirim melalui amplifier ke rekorder dan dicatat sebagai kromatogram (Sunardi, 2004).

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektroskopi massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya. Kromatografi gas ini juga mirip dengan destilasi fraksional, karena kedua proses memisahkan komponen dari campuran terutama berdasarkan perbedaan titik didih (atau tekan uap). Namun destilasi fraksional biasanya digunakan untuk memisahkan komponen-komponen dari campuran pada skala besar, sedangkan kromatografi gas digunakan pada skala yang lebih kecil (Pevia, 2006).

## **BAB V**

### **SIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Simpulan**

Berdasarkan hasil penelitian isomerisasi  $\alpha$ -pinena minyak terpenin dengan katalis Zr-Zeolit alam menggunakan microwave dapat disimpulkan bahwa :

1. Daya microwave yang digunakan berpengaruh terhadap laju reaksi dan peningkatan konsentrasi senyawa isomer yang dihasilkan.
2. Waktu reaksi yang digunakan berpengaruh pada reaksi isomerisasi dengan katalis Zr-ZA yang semakin lama waktu reaksi maka semakin baik untuk produk yang dihasilkan.

#### **5.2. Saran**

1. Perlu adanya penelitian yang lebih lanjut mengenai reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena menggunakan jenis katalis heterogen lainnya dengan jenis variasi yang berbeda pula agar didapatkan konversi  $\alpha$ -pinena dan selektivitas produk yang lebih maksimal.
2. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Zr-ZA untuk mengkonversi  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa isomernya dalam kondisi optimal.
3. Perlu dilakukan isolasi  $\alpha$ -pinena dari minyak terpenin terlebih dahulu, supaya kadar  $\alpha$ -pinena tinggi dan menghasilkan selektivitas produk isomer dengan rendemen tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Aguirre, R, L.De la Torre-Saenz, Flores W.A, Robau-Sanchez A, dan Elguezabal A.A. Synthesis of Terpeneol from  $\alpha$ -Pinene by Homogeneous Acid Catalysis. 2005. *Journal of Catalysis Today*. 107-108: 310-314
- Akpolat, O., G. Gunduz, F. Ozkan, N. Besun. 2004. *Isomerization Of  $\alpha$ -pinene Over Calcined Natural Zeolites*. *Applied Catalysis A: General* 265: 11-22
- Anderson J.A, Fergusson C, Rodriguez-Ramos I, dan Guerrero-Ruiz A. 2000. *J Catal*. 192:344
- Apriliyani, K. 2007. Pengaruh Perbandingan Mol Mg/Al dalam Katalis Mg-Al Hidrotalsit terhadap Reaksi Heterogen Katalisis Transesterifikasi Minyak Jarak dengan Metanol. *Jurnal FMIPA*. Depok: Universitas Indonesia
- Ariyanti, D., Harjito. 2015. Optimasi Temperatur pada Proses Perengkahan Katalitik Polietilen Menjadi Gasolin Menggunakan Katalis Mo-Ni/ZA. *Indonesian Journal of Chemical Science*. Semarang: Universitas Negeri Semarang
- Augustine, R.L. 1996. *Heterogenous Catalysis for The Synthetic Chemist*. New York: Marck Dekker, Inc
- 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, H. 2007. Sintesis Biodisel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma  $Al_2O_3$  dengan Impregnasi KOH dan  $K_2CO_3$ . *Green Chemistry*. Depok: Universitas Indonesia
- Copson, D. A. 1975. *Microwave Heating*. Connecticut : The AVI Publishing Company.
- Chinn, H. 1989. *Turpentine-United States (CEH Data Summary)*. In: *Chemical Economics Handbook*. SRI International, p.596.5000A-596.5000O
- Clearfield A., G.P.D. Serrette, A.H. Khazi-Syed. 1994. Sulfated Zirconia-catalyzed One-pot Benign Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones under Microwave Irradiation. 1994. *Catal. Today* 20 295
- Comelli N. A., Ponzi E. N., dan Ponzi M.I., 2005. Isomerization of  $\alpha$ -Pinene, Limonene,  $\alpha$ -terpinene, and Terpinolene on Sulfated Zirconia. *JAOCs*, Volume 82: 531-535

- Comelli, N., Ponzi, E., Ponzi, M., 2006.  $\alpha$ -pinene isomerization to camphene effect of thermal treatment on sulfated zirconia. *Chemical Engineering Journal* 117 (2), 93–99
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A., 2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Review* 107 (6), 2411–2502
- de Godói Silva, V.W., Laier L.O., da Silva M.J. 2010. Novel  $H_3PW_{12}O_{40}$ : catalyzed esterification reactions of fatty acids at room temperature for biodiesel production. *Catal Lett.* 135:207–11
- De Stefanis A., G. Perez, O. Ursini, A. A. G. Tomlinson. 1995. *Appl. Catal. A: Gen.* 132. 353
- Departemen Kehutanan. 2011. SNI Minyak Terpentin, diakses melalui [http://www.dephut.go.id/halaman/standarisasi\\_&\\_lingkungan\\_kehutanan/sni/minyak\\_terpentin.html](http://www.dephut.go.id/halaman/standarisasi_&_lingkungan_kehutanan/sni/minyak_terpentin.html)
- Ecormier, M., Lee, A., Wilson, K., 2005. High activity, templated mesoporous  $SO_4/ZrO_2/HMS$  catalysts with controlled acid site density for  $\alpha$ -pinene isomerisation. *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (1–3), 301–310
- Flores-Holguín, N., Aguilar-Elguézabal, A., Rodríguez-Valdez, L., Glossman-Mitnik, D., 2008. Theoretical study of chemical reactivity of the main species in the  $\alpha$ -pinene isomerization reaction. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 854 (1–3), 81–88
- Franklin C.A, *Modis Medical Jurisprudence & Toxicology*, (21st Edn). 1998., AS. Pandya for N.M. Tripathi Ltd: Bombay
- Gscheidmeier, M., Haberlein, H., Haberlein, H., Haberlein, J., Haberlein, M., 1998. *US Patent* 5826202 48(2)
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites Synthesis, Characterization and Modification*. Universiti Teknologi Malaysia
- Handayani, T., Wijayati, N., dan Harjono, 2015. Pengaruh Waktu dan Temperatur pada Reaksi Isomerisasi  $\alpha$ -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, Sulfite Turpentine)*, *Review of Toxicological Literature*, *Nort Carolina: Integrated Laboratory Systems*.



- Herald, E., Hisyam, S.W & Sulistyono. 2003. Karakterisasi dan aktivasi zeolit alam Ponorogo. *Indo J Chem* 3(2):91-97.
- Jozef-Zsolt, S. B. 2011. *The Study Of  $\alpha$ -pinene Isomerization in Acidic Heterogenous Catalysis*. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering: "Babeş-Bolyai" University
- Khairinal, Trisunaryanti, W. 2000. Dealuminasi zeolit alam wonosari dengan perlakuan asam dan proses hidrotermal. *Prosiding Seminar Nasional Kimia VIII*. Universitas Gajah Mada, Yogyakarta. Yogyakarta: FMIPA-UGM
- Kong, L, S. Zhao, Q. Zhang, P. Li and L. Zhuang.( 2006). Removing Naphthenic Acids from Diesel Oil by Microwave Irradiation. *Petroleum Science and Technology* 24:2,157 -166
- Kurnia, A. 2007. Pengaruh Perbandingan Mol Mg/Al Dalam Katalis Mg-Al Hidrotalsit Terhadap Reaksi Heterogen Katalis Transesterifikasi Minyak Jarak Dengan Metanol. *Jurnal Kimia*. Depok: Universitas Indonesia
- Laporan Tahunan Perum Perhutani. 2012. Pemantapan proses bisnis menuju perhutani ekselen, diakses pada tanggal 26 Agustus 2017 melalui <http://perumperhutani.com/wpcontent/uploads/2013/07/ARA>
- Lestari, Y. D., 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia UNY*
- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley and Sons
- Lidström, P., J. Tierney, B. Wathey, dan J. Westman, 2001. *Microwave Assisted Organic Synthesis - a Review*. *Tetrahedron* 57: 9225-9283
- Lin, M. C. dan K. J. Laidler. 1968. Some aspect of cis-trans-isomerization mechanisms. *Canadian Journal of Chemistr.* 46, 973
- M. Encormier, K. Wilson, A. Lee, J. 2003. *Catal.* 215. 57
- Masruri dan Srihardyastuti, A. 2005. Reaksi asiloksilasi hidroksilasi terhadap  $\alpha$ -pinena: Pemanfaatan Produk Reaksinya sebagai Penghambat Pertumbuhan Bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli*, *NATURAL*, 9 (1), 6-11
- Masruri, Bambang P, dan Muhamad M. 2014. Alpha-pinene in Acidic Conditions: Products Determination and the Reaction Kinetics, *Proceeding of The 4th Annual Basic Science International Conference (BaSIC), February 12-13rd*. Batu: Indonesia

- Masruri, Mohamad F. R, dan Tegas I. P. 2007. Identifikasi dan uji aktifitas antibakteri senyawa volatil terpenoid minyak terpenin, *Jurnal Ilmu-Ilmu Hayati (Life Sciences)*, 19 (1), 32-35
- Mishra S. 2009. Microwave Assisted Photocatalytic Treatment of Naphthenic Acids in Water. Ph.D. *Dissertation*. University of Saskatchewan, Saskatoon.
- Mishra S, Venkatesh Meda dan Ajay Dalai . (2007). Permittivity of naphthenic acid-water mixture. *Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy*. 41, No. 2.
- Nelson, S A. 2010. *X-ray Crystallography*. www.tulane.edu diakses 19 Juni 2015
- Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, Geoge S. Kriz, Randall G. Engel. 2006. *Introduction to Organic Laboratory Techniques*. Thomson Brooks/Cole. Pp. 797-817
- Rachwalik, R., Olejniczak, Z., Jiao, J., Huang, J., Hunger, M., Sulikowski, B. 2007. Isomerization of  $\alpha$ -pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites. *Journal of Catalysis* 252 (2), 161–170
- Ramadhan, B. 2005. Microwave Extraction of Essential Oils. *Thesis*. Canada : Department of Agricultural and Bioresource Engineering University of Saskatoon. Saskatchewan.
- Remya N. dan Lin J.W. 2011. Current status of microwave application in wastewater treatment A review. *Chemical Engineering journal* 166: 797-813.
- Ringgani, R., Budhijanto, Budiman, A., 2016. Kinetika Reaksi Isomerisasi  $\alpha$ -Pinena. *Eksergi*, 13(1): 6-12.
- Sajima. 2008. *Pengoperasian Tungku Peleburan, (Laporan Kerja)*, PTAPB-BATAN. Yogyakarta
- Sastroamidjojo, Harjono. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Yogyakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada
- Sakai T, Kawashima A, Koshikawa T. 2009. Economic assessment of batch biodieselproduction processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. *Bioresource Technol*; 100:3268–76
- 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.

- Setyawan, D dan Handoko P. 2002. Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam”, *Jurnal Ilmu Dasar*, p. 15-23
- Severino, A., Esculcas, A., Rocha, J., Vital, J., Lobo, L., 1996. Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of  $\alpha$ -pinene. *Applied Catalysis A General* 142 (2), 255–278
- Sibarani, L. K. 2012. Preparasi, Karakterisasi, Dan Uji Aktifitas Katalis NiCr/Zeolit Alam Pada Proses Perengkahan Limbah Plastik Menjadi Fraksi Bensin. *Jurnal Kimia*. Depok: FMIPA Universitas Indonesia
- Siddiqui, M.A.B., A.M. Aitani, M.R. Saeed, N. Al-Yassir, S. Al-Khattaf. 2011. *Enhancing propylene production from catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives*. Journal Fuel Elsevier
- Soesanto, H. 2007. Pembuatan Isoeugenol dari Eugenol Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro. *Industry Journal*. Bogor : Departemen Teknologi Industri Pertanian. Fateta. IPB.
- Stefanis, A., Perez, G., Ursini, O., Tomlinson, A., 1995. PLS versus zeolites as sorbents and catalysts II. Terpene conversions in alumina-pillared clays and phosphates and medium pore zeolites. *Applied Catalysis A General* 132 (2), 353–365
- Sudiana, I.N., dan Firihi, M. Z, 2015. Percepatan Reaksi Kimia Dengan Pemanasan Mikrowave. *Jurnal Aplikasi Fisika*, 11(2): 38-43.
- Sugiyanto, K.H. & Suyanti, R.D. 2010. *Kimia Organik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu
- Suwalsih. 2011. Sintesis Zeolit A Dari Abu Dasar Batubara dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Ion Ni (II). *Tesis*. Yogyakarta: Jurusan Kimia FMIPA UGM.
- Taylor, M. 2005. *Developments in Microwave Chemistry*. Evalueserve Special Report 1-50
- Tian, B., Z. Luan and M. Li. 2005. Low-temperature synthesis of allyl dimethylamine by selective heating under microwave irradiation used for water treatment. *Radiation Physics and Chemistry*. 73(6): 328-333.
- Trisunaryanti, W., S. Purwono, dan Hastanti. 2007. Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Yang Diembankan Pada Zeolit Alam Teraktivasi HCl Atau Na<sub>2</sub>EDTA. *Prosiding Symposium dan Kongres Masyarakat Katalis Indonesia Kedua*, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIP dan Jurusan Kimia MIPA UNNES Semarang, p. 6-7

- Trisunaryanti, W., Triwahyuni E., dan Sudiono S. 2005. Preparasi, Modifikasi, dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam. *TEKNOI 10 (4)*: 269-282
- Volzone, C., Masini, O., Comelli, N., Grzona, L., Ponzi, E., Ponzi, M., 2005. F-pinene conversion by modified-kaolinitic clay. *Materials Chemistry and Physics 93 (2-3)*, 296-300
- Volzone, C., Masini, O., Comelli, N., Grzona, L., Ponzi, E., Ponzi, M., 2001. Production of camphene and limonene from pinene over acid di- and trioctahedral smectite clays. *Applied Catalysis A General 214 (2)*, 213-218
- Wang, J., W. Hua, Y. Yue, Z. Gao. 2010. MSU-S Mesoporous Material: An Efficient Catalys For Isomerization Of  $\alpha$ -Pinene. *Bioresource Technology* 101 p. 7224-7230
- Wijayati, N., Supartono, Kusuma, SBW., 2014. Pengaruh Temperatur dan Waktu pada Reaksi Hidrasi  $\alpha$  -Pinena dari Minyak Terpentin dengan Katalis Zeolit alam. *Jurnal MIPA*, 37(2): 146-153.
- Wiyono B., Sanro Tachibana, dan Djaban Tinambuan. 2006. Chemical Composition of Indonesia Pinus merkusii Turpentine Oil, Gum Oleoresins dan Rosins from Sumatra and Java, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 9(1), 7-14
- Yadav, M., Chudasama, C., Jasra, R., 2004. Isomerisation of a-pinene using modified montmorillonite clays. *Journal of Molecular Catalysis. A Chemical 216 (1)*, 51-59
- Yamamoto, T., Matsuyama, T., Tanaka, T., Funabiki, T., Yoshida, S., 1999. Generation of acid sites on silica-supported rare earth oxide catalysts: structural characterization and catalysis for a-pinene isomerization. *Physical Chemistry Chemical Physics 1 (11)*, 2841-284