

# TRANSFORMASI ALFA PINENA DARI MINYAK TERPENTIN MELALUI REAKSI METOKSILASI

Nanik Wijayati<sup>1</sup>, Senda Kartika Rakainsa<sup>2</sup>,  
Oky Bagus Pratama<sup>1</sup>, Cucu Sumawi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Pendidikan Kimia, FMIPA,  
Universitas Negeri Semarang

<sup>2</sup>Program Studi Farmasi, FMIPA, Universitas Negeri Semarang  
email: nanikanang@mail.unnes.ac.id

## Abstrak

Minyak terpentin merupakan salah satu minyak atsiri hasil isolasi dari pohon pinus. Sebagian besar pohon pinus di Indonesia adalah jenis *Pinus merkusii* yang menghasilkan terpentin dengan komposisi 80% alfa-pinena. Minyak terpentin dimanfaatkan sebagai pelarut dalam industri farmasi, pengolahan resin, dan cat. Peningkatan nilai tambah dari minyak terpentin dapat dilakukan dengan mengisolasi senyawa alfa pinena dan membuat senyawa turunan dari alfa-pinena, misalnya melalui reaksi metoksilasi alfa-pinena. Senyawa alfa pinena dan turunannya dapat digunakan sebagai bahan flavor dan *fragrance*. Temuan yang diperoleh dapat menjadi kajian ilmiah tentang Produksi alfa pinena dan senyawa derivat minyak terpentin. Senyawa yang diperoleh dari penelitian ini akan membuka peluang bagi penelitian-penelitian baru dan orisinal, khususnya ke arah paten, serta kajian pengembangan senyawa bahan alam dalam skala industri.

Kata kunci: alfa Pinena, metoksilasi, minyak terpentin

## A. PENDAHULUAN

Di Indonesia, pohon pinus sebagai produsen getah terpentin dibudidayakan oleh pemerintah, bidang kehutanan. Pohon pinus tersebut banyak dijumpai di daerah Aceh, Toba, dan Jawa Tengah. Penyadapan pohon pinus juga dilakukan di bawah pengawasan pemerintah. Manfaat terpentin banyak dipakai sebagai bahan pembuat cat minyak, mutu paling murni dipakai untuk kepentingan farmasi, dan sisanya dipakai untuk resin atau gondorukem.

Pohon pinus yang merupakan bahan utama penghasil getah terpentin telah lama dibudidayakan oleh pemerintah Indonesia. Pohon jenis pinus banyak ditemukan di daerah-daerah seperti Aceh, Jawa Tengah, dan Jawa Timur. Proses penyadapan atau pengambilan getah dari pohon pinus juga biasanya diawasi oleh pemerintah.

Akar, kulit kayu, daun, bunga, dan buah dari berbagai tumbuhan mengandung bahan yang mudah menguap dan berbau wangi disebut minyak atsiri (*essential oil*). Indonesia termasuk salah satu negara penghasil minyak atsiri yang utama di dunia. Minyak atsiri yang banyak dihasilkan di Indonesia antara lain minyak kayu putih, minyak nilam, minyak cengkeh, minyak cendana, minyak sereh dan terpentin. Minyak atsiri ini banyak diekspor ke berbagai negara untuk berbagai keperluan.

Senyawa ini mudah menguap sehingga mudah dipisahkan dari senyawa-senyawa lain dengan cara distilasi uap dari akar, kulit kayu, daun, bunga atau buah tumbuhan tertentu. Pada umumnya tumbuhan yang kaya minyak atsiri adalah tumbuhan yang termasuk suku *Lebiatae* (nilam, selasi), suku *Myrlaccae* (cengkeh, kayu putih), suku *Umbelliferaceae* (ketumbar, seledri, adas) dan *Pinaceae* (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.

Getah pinus (*colophony*) 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 keluar apabila saluran resin pada kayu atau kulit pohon jenis daun jarum tersayat atau pecah.

Pemisahan getah dengan proses destilasi vakum akan menghasilkan minyak terpentin sebagai destilat (sekitar 13-25%) dan rosin atau gondorukem sebagai produk sisanya (sekitar 70-75%). Dalam minyak terpentin,  $\alpha$ -pinena merupakan monoterpen yang kandungannya paling banyak. Tabel 4.1 menyajikan rentang komposisi dari terpentin Indonesia yang berasal dari *Pinus merkusii*.

Getah tersebut bila disuling akan menghasilkan minyak atsiri (dicampur dengan air dalam proses penyulingan) dan juga dapat menghasilkan residu lain, misalnya resin. Cara umum di Indonesia untuk memisahkan minyak terpentin dan gondorukem ialah dengan cara distilasi uap (disuling), yaitu dengan cara mengeluarkan minyak terpentin bersama uap air, sisanya itulah yang disebut gondorukem.

## **B. MINYAK TERPENTIN**

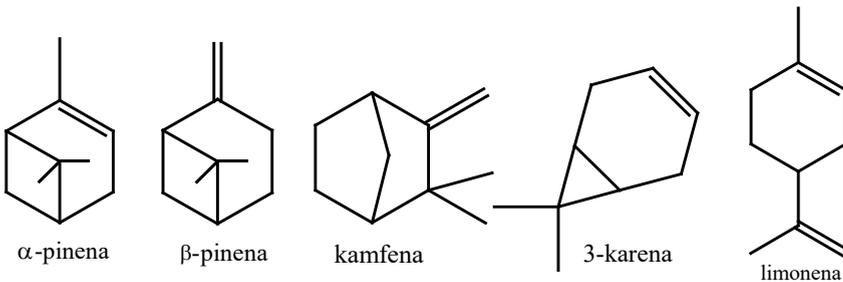
Minyak terpentin merupakan salah satu minyak atsiri yang banyak diproduksi di Indonesia sebagai hasil penyulingan getah pohon pinus (family *Pinaceae*). Sekitar 80% dari terpentin di Indonesia selama ini diekspor ke negara-negara di Eropa, India, Korea Selatan, Jepang dan Amerika Serikat. Minyak terpentin digunakan untuk bahan baku industri kosmetik, minyak cat, campuran bahan pelarut, antiseptik, kamfer, dan farmasi.

Minyak terpentin diperoleh dari getah yang berasal dari berbagai jenis pohon pinus. Getah lengket berwarna kuning muda atau coklat yang berbau balsem tersebut diolah dengan cara disuling untuk memisahkan antara minyak terpentin dengan residu lainnya. Jika disuling, getah tersebut dapat menghasilkan residu berupa minyak atsiri dan juga resin, tergantung dari cara penyulingannya. Di Indonesia sendiri, cara yang biasa digunakan untuk memisahkan minyak terpentin dengan residu lainnya adalah dengan cara disuling. Kandungan terpena dalam minyak terpentin disajikan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Kandungan Terpen pada Minyak Terpentin di Indonesia

Jenis Komponen	%Berat
$\alpha$ -pinena	65-85
$\beta$ -pinena	1-3
Kamfena	$\approx 1$
3-karena	10-18
Limonena	10-18

Rumus kimia dari minyak terpentin adalah  $C_{10}H_{16}$ . Struktur penyusun minyak terpentin disajikan dalam Gambar 4.1.

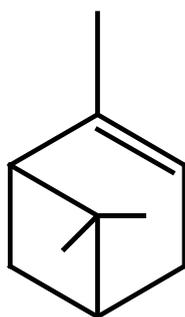


Gambar 4.1. Struktur Penyusun Minyak Terpentin (Wijayati, dkk., 2017)

Sifat kimia dari terpentin ditentukan oleh komponen utamanya, sedangkan sifat fisiknya bergantung pada komposisi. Minyak terpentin di Indonesia memiliki titik didih  $152-162^{\circ}\text{C}$ , titik beku  $-60$  sampai

dengan  $-50^{\circ}\text{C}$ , dan densitas saat  $20^{\circ}\text{C}$  adalah 0,865-0,870 g/mL (Hudaya dan Hernas, 2013).

Senyawa  $\alpha$ -pinena merupakan komponen utama dari minyak terpenin. Senyawa  $\alpha$ -pinena atau 2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]-2-heptena dengan rumus molekul  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpenin. Rumus struktur  $\alpha$ -pinena terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksana (Sastrohamidjojo, 2004). Struktur  $\alpha$ -pinena disajikan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. Struktur  $\alpha$ -pinena

Senyawa  $\alpha$ -pinena merupakan senyawa organik dari golongan senyawa terpen dan termasuk ke dalam senyawa alkena yang mengandung cincin reaktif karena adanya ikatan rangkap dan dapat ditentukan pada berbagai minyak pohon jenis konifer terutama pinus. Senyawa  $\alpha$ -pinena didapatkan dari hasil isolasi minyak terpenin dengan destilasi pengurangan tekanan. Senyawa  $\alpha$ -pinena mempunyai kegunaan yang penting sebagai pembuat lilin, sintesis kamfer, pembuatan geraniol dan sebagainya (Roman-Aguirre, dkk., 2005).

Minyak terpenin dalam perdagangan cat sering disebut terpenin, mengandung sejumlah terpena (berupa pelarut baik untuk resin dan karet misalnya pinena, silvestrena, dan dipentena (Gambar 4.3). Terpenin Cina diperoleh dari *Pistacia terebinthus*.



**Gambar 4.3.** Minyak Terpentin, Sumber: [https://lh3.googleusercontent.com/dHF5UDxaszoKXDazxNg\\_EKPG4ew5miDwTyPVLf7\\_txd0k1QqmQw5BHjEXjBBZiG0zLyKoiow=s113](https://lh3.googleusercontent.com/dHF5UDxaszoKXDazxNg_EKPG4ew5miDwTyPVLf7_txd0k1QqmQw5BHjEXjBBZiG0zLyKoiow=s113)

Penggunaan cara penyulingan atau distilasi uap tersebut bekerja dengan cara mengeluarkan minyak terpentin dengan uap air untuk kemudian ditampung. Sedangkan residu atau sisa yang biasa disebut sebagai gondorukem tersebut kemudian dipisahkan untuk diolah lebih lanjut melalui tahapan yang lain.

Minyak terpentin memiliki banyak manfaat dan memiliki nilai ekonomis yang baik. Pemanfaatan minyak ini pada umumnya digunakan sebagai bahan untuk membuat cat minyak. Sedangkan minyak terpentin hasil penyulingan yang memiliki kemurnian mutu paling tinggi dipakai untuk kepentingan farmasi. Kemudian sisanya digunakan sebagai resin atau gondorukem.

Turpentin merupakan cairan berwarna kekuningan yang didapatkan dari pohon pinus dan pohon konifer. Cairannya biasa disebut sebagai minyak terpine atau turp yang diperoleh dari proses penyulingan dengan uap.

Minyak turpentin umumnya diketahui banyak orang untuk digunakan sebagai pengencer cat dan pembersih kuas. Biasanya juga,

digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis resin, minyak aditif, minyak pinus sintesis dan camphor. Minyak turpentin tidak memiliki warna, berbau dan mudah terbakar. Minyak turpentine dapat menciptakan rasa panas ketika dioleskan pada kulit. Tetapi, banyak orang yang sudah merasakan manfaat langsung setelah menggunakannya, seperti berkurangnya rasa sakit dalam beberapa jam. Minyak ini juga dapat digunakan untuk memijat dan mengurangi rasa pegal.

Terpentin dapat digunakan sebagai untuk menghilangkan parasit secara ampuh. Parasit yang dapat diatasi yaitu cacing kremi. Penggunaannya dengan cara meneteskan beberapa turpentine yang dikombinasikan dengan gula batu.

### **Efek Samping penggunaan Turpentin**

Turpentin kemungkinan aman digunakan secara topikal dengan dosis yang tepat. Namun, beberapa informasi menyatakan bahwa secara topikal dapat menyebabkan alergi, iritasi kulit, dan hipersensitivitas. Hindari penggunaan minyak tersebut secara oral. Turpentine tidak aman digunakan untuk anak-anak, wanita hamil, dan menyusui. Hindari penggunaan turpentine untuk keamanan. Minyak turpentine memiliki kemampuan untuk memperburuk gejala kejang bronchial yang terjadi pada penderita batuk dan asma. Beberapa efek samping yang dapat ditimbulkan turpentine, yaitu: Insomnia, Sakit kepala, Muntah, Batuk, Hematuria, Koma, Albuminuria dan Radang saluran kemih

## **C. TERPENA**

Terpen adalah komponen utama damar dan terpentin yang dihasilkan dari resin. Nama "*terpene*" berasal dari kata "*terpentine*", ejaan kata "*terpentin*" yang sudah usang. Terpen juga merupakan bahan penyusun biosintetik utama. Steroid, misalnya, merupakan turunan dari triterpen squalene.

Terpen dan terpenoid adalah unsur utama minyak esensial dari banyak jenis tanaman dan bunga. Minyak atsiri digunakan secara luas sebagai wewangian dalam wewangian dan pengobatan tradisional, seperti aromaterapi. Variasi sintesis dan turunan dari terpena dan terpenoid alami juga sangat memperluas variasi aroma yang digunakan dalam wewangian dan perasa yang digunakan dalam bahan tambahan makanan. Vitamin A adalah terpenoid.

Terpena yaitu suatu golongan hidrokarbon yang jumlah dihasilkan oleh tumbuhan dan terutama terkandung pada getah dan vakuola selnya. Pada tumbuhan, senyawa-senyawa golongan terpena dan modifikasinya, terpenoid, yaitu metabolit sekunder. Terpena dan terpenoid dihasilkan pula oleh sejumlah hewan, terutama serangga dan beberapa hewan laut. Di samping sebagai metabolit sekunder, terpena yaitu kerangka penyusun sejumlah senyawa penting untuk makhluk hidup. Sebagai contoh, senyawa-senyawa steroid yaitu turunan skualena, suatu triterpena; juga karoten dan retinol. Nama "terpena" (*terpene*) diambil dari produk getah tusam, terpentin (*turpentine*).

Terpena dan terpenoid membenahi jumlah minyak atsiri yang dihasilkan oleh tumbuhan. Kandungan minyak atsiri memengaruhi penggunaan produk rempah-rempah, patut sebagai bumbu, sebagai wewangian, serta sebagai bahan pengobatan, kesehatan, dan penyerta upacara-upacara ritual. Nama-nama umum senyawa golongan ini seringkali diambil dari nama minyak atsiri yang mengandungnya. Lebih jauh kembali, nama minyak itu sendiri diambil dari nama (nama latin) tumbuhan yang sebagai sumbernya ketika pertama kali diidentifikasi. Sebagai misal yaitu citral, diambil dari minyak yang diambil dari jeruk (Citrus). Contoh lain yaitu eugenol, diambil dari minyak yang dihasilkan oleh cengkeh (*Eugenia aromatica*).

Terpenoid disebut juga isoprenoid. Hal ini dapat dimengerti karena kerangka penyusun terpena dan terpenoid yaitu isoprena ( $C_5H_8$ ).

## Tipe Terpene dan Terpenoid

Terpena memiliki rumus dasar  $(C_5H_8)_n$ , dengan  $n$  yaitu penentu kumpulan tipe terpena. Modifikasi terpena (disebut terpenoid, berarti "serupa dengan terpena") yaitu senyawa dengan struktur serupa tetapi tidak dapat diketengahkan dengan rumus dasar. Kedua golongan ini membenahi jumlah minyak atsiri.

Terpen dapat diklasifikasikan berdasarkan jumlah unit isoprena dalam molekul; sebuah prefiks pada namanya menunjukkan jumlah unit terpene yang dibutuhkan untuk menyusun molekul tersebut.

1. Hemiterpen terdiri dari satu unit isoprena. Isoprena sendiri dianggap sebagai satu-satunya hemiterpen, tetapi turunan yang mengandung oksigen seperti prenol dan asam isovalerat merupakan hemiterpenoid.
2. Monoterpen terdiri dari dua unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{10}H_{16}$ . Contoh monoterpen dan monoterpenoid termasuk geraniol, terpineol (hadir dalam lilac), limonene (hadir dalam buah jeruk), myrcene (hadir dalam hop), linalool (hadir dalam lavender) atau pinene (hadir di pohon pinus).
3. Sesquiterpenes terdiri dari tiga unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{15}H_{24}$ . Contoh sesquiterpen dan sesquiterpenoid termasuk humulene, farnesene, farnesol. (Awalan sesqui- berarti satu setengah.)
4. Diterpen terdiri dari empat unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{20}H_{32}$ . Mereka berasal dari geranylgeranyl pyrophosphate. Contoh diterpenes dan diterpenoid adalah cafestol, kahweol, cembrene dan taxadiene (prekursor taxol). Diterpen juga membentuk dasar untuk senyawa penting secara biologis seperti retinol, retinal, dan fitol.
5. Sesterterpen, terpene yang memiliki 25 karbon dan lima unit isoprena, jarang ditemukan jika dibandingkan dengan ukuran

lainnya. (Awalan sester- artinya dua setengah.) Contoh sesterterpenoid adalah geranylarnesol.

6. Triterpen terdiri dari enam unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{30}H_{48}$ . Linear triterpene squalene, penyusun utama minyak hati ikan hiu, berasal dari penggabungan reduktif dua molekul farnesyl pyrophosphate. Squalene kemudian diproses secara biosintesis untuk menghasilkan lanosterol atau cycloartenol, prekursor struktural untuk semua steroid.
7. Sesquaterpenes terdiri dari tujuh unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{35}H_{56}$ . Sesquaterpenes biasanya berasal dari mikroba. Contoh seskuarterpenoid adalah ferrugicadiol dan tetraprenylcurcumene.
8. Tetraterpen mengandung delapan unit isoprena dan memiliki rumus molekul  $C_{40}H_{64}$ . Tetraterpenoid yang penting secara biologis termasuk likopen asiklik, gamma-karoten monosiklik, dan alfa- dan beta-karoten bisiklik.
9. Polyterpenes terdiri dari rantai panjang dari banyak unit isoprena. Karet alam terdiri dari poliisoprena yang ikatan rangkapnya adalah cis. Beberapa tanaman menghasilkan poliisoprena dengan ikatan rangkap trans, yang dikenal sebagai gutta-percha.
10. Norisoprenoid, seperti C13-norisoprenoids 3-oxo- $\alpha$ -ionol yang ada di Muscat dari daun Alexandria dan turunan 7,8-dihydroionone, seperti megastigmane-3,9-diol dan 3-oxo-7,8-dihydro- $\alpha$ -ionol yang ditemukan di daun Shiraz (anggur dalam spesies *Vitis vinifera*) atau anggur (bertanggung jawab atas beberapa aroma rempah di Chardonnay), dapat diproduksi oleh peroksidase jamur atau glikosidase.

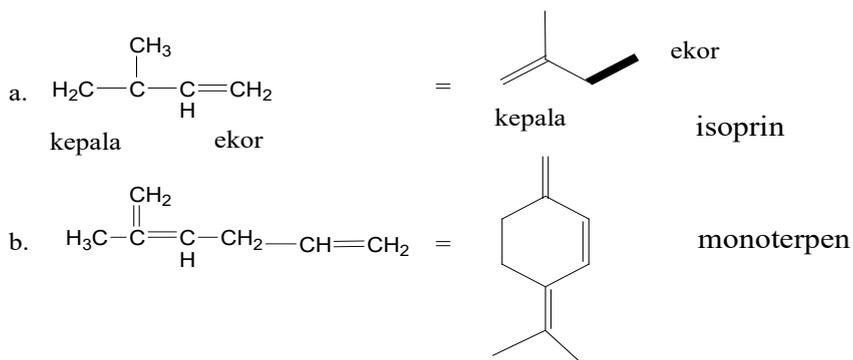
Ada beberapa senyawa yang sulit untuk diklasifikasikan, tetapi senyawa terpenoid diklasifikasikan berdasarkan banyaknya satuan isoprennya disajikan pada Tabel 4.2

Tabel 4.2. Klasifikasi Senyawa Terpenoid

Kelompok Terpenoid	Jumlah atom C	Jumlah isopren
Monoterpen	10	2
Seskuiterpen	15	3
Diterpen	20	4
Triterpen	30	6
Tetraterpen	40	8
Politerpen	> 40	banyak

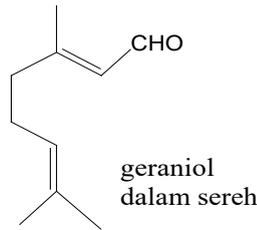
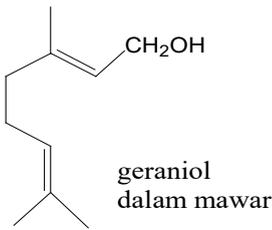
Terpen diturunkan secara biosintesis dari unit isopentenil pirofosfat. Meskipun struktur terpenoid dirasionalkan sebagai turunan dari isoprena (2-metil-1,3-butadiena), isoprena tidak terlibat dalam biosintesis. Aturan isoprena biogenetik atau aturan C5 dijelaskan pada tahun 1953, oleh Leopold Ružička, yang menjelaskan bahwa terpenoid dapat divisualisasikan sebagai hasil dari menghubungkan unit isoprena “kepala ke ekor” untuk membentuk rantai, yang dapat diatur untuk membentuk cincin

Telah diketahui bahwa senyawa isopren satu dengan yang lain dapat bergabung berdasarkan reaksi adisi yang dikenal dengan polimerisasi adisi. Reaksi ini terjadi antara kepala dari isopren yang satu dengan ekor dari isopren yang lain membentuk senyawa yang lebih besar. Struktur isopren dan penggabungannya dapat sebagai berikut:

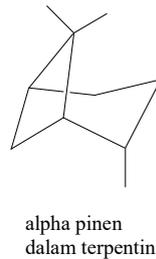
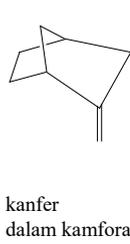
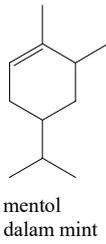
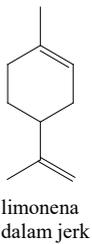


Kepala adalah ujung yang dekat dengan cabang metil sedangkan ekor adalah ujung yang jauh dari cabang metil. Molekul-molekul terpenoid dapat berupa rantai terbuka (asiklis) dan dapat berupa rantai tertutup (siklis). Terpenoid dapat mengandung ikatan rangkap, gugus hidroksil, maupun gugus-gugus fungsional yang lain.

1) monoterpen asiklis



2) monoterpen siklis



### Sifat dan Kegunaan

Terpen memiliki sifat yang diinginkan untuk digunakan dalam industri makanan, kosmetik, farmasi dan bioteknologi. Genom dari 17 spesies tanaman mengandung gen yang mengkode enzim sintase terpenoid yang menanamkan terpen dengan struktur dasarnya, dan sitokrom P450 yang memodifikasi struktur dasar ini.

Terpen adalah bahan aktif yang berguna sebagai bagian dari pestisida pertanian alami. Terpen digunakan oleh rayap dari subfamili Nasutitermitinae untuk menangkal serangga predator, melalui penggunaan mekanisme khusus yang disebut senjata fontanellar.

Jumlah terpene yang lebih tinggi dilepaskan oleh pohon dalam cuaca yang lebih hangat, dan mungkin merupakan bentuk alami dari penyemaian awan. Awan memantulkan sinar matahari, memungkinkan pengaturan suhu hutan. Aroma dan rasa hop berasal, sebagian, dari seskuiterpen (terutama  $\alpha$ -humulene dan  $\beta$ -caryophyllene), yang memengaruhi kualitas bir. Terpen juga merupakan unsur utama tanaman *Cannabis sativa*, yang mengandung setidaknya 120 senyawa yang teridentifikasi.

Terpen telah memperoleh kesadaran publik melalui pertumbuhan dan pendidikan ganja medis dan rekreasi. Organisasi dan perusahaan yang beroperasi di pasar ganja telah mendorong pendidikan dan pemasaran terpene dalam produk mereka sebagai cara untuk membedakan rasa dan efek ganja. Efek rombongan, yang menggambarkan sinergi cannabinoid, terpene, dan senyawa tanaman lainnya, juga membantu meningkatkan kesadaran dan permintaan terpene dalam produk ganja.

## Sifat-Sifat Terpenoid

### Sifat Fisik

Senyawa terpenoid mudah menguap karena mempunyai titik didih yang rendah, tetapi yang bermolekul besar seperti karet alam mempunyai titik didih yang tinggi. Terpenoid berbau harum dan tidak berwarna sampai kekuningan.  $\beta$ -karoten berwarna oranye, banyak terdapat di dalam wortel.

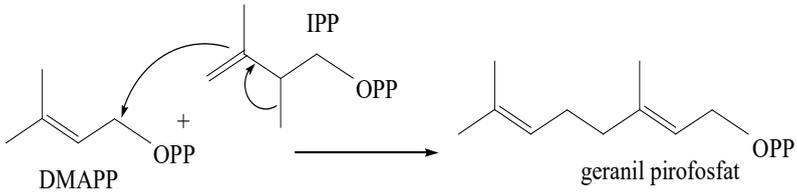
### Sifat Kimia

Terpenoid dapat mengalami reaksi-reaksi:

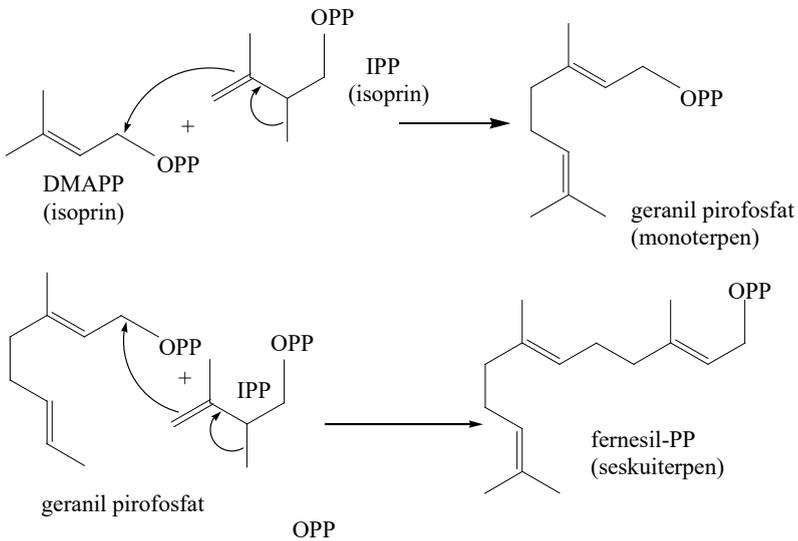
#### a. Reaksi adisi

Isopren tidak ditemukan di alam tetapi merupakan hasil pirolisis dari monoterpen tertentu. Confert (1959) telah berhasil menemukan monoterpen yang aktif, antara lain isopentil pirofosfat (IPP) dan

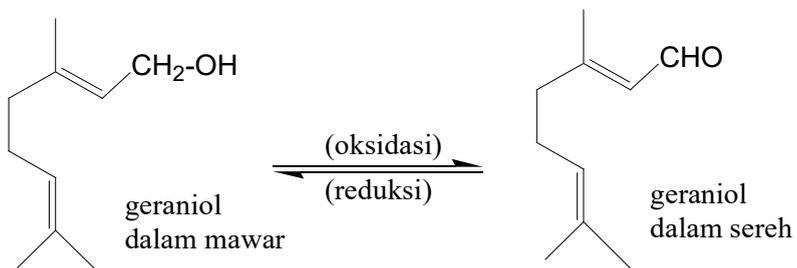
dimetil alil pirofosfat (DMAPP) yang berasal dari asam mevalonat. Reaksi adisi yang terjadi sebagai berikut:



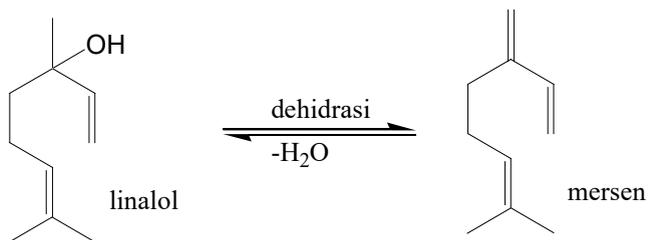
Hasil reaksi ini dapat bereaksi lanjut dengan IPP lain membentuk seskuiterpena, diterpena dan seterusnya dengan reaksi sebagai berikut:



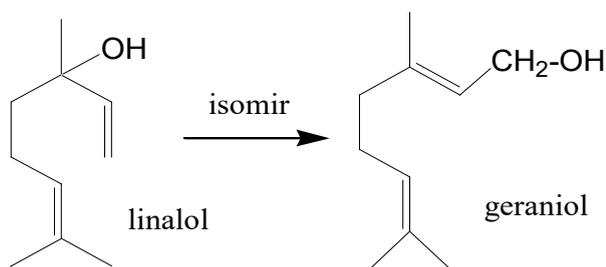
b. Reaksi oksidasi-reduksi



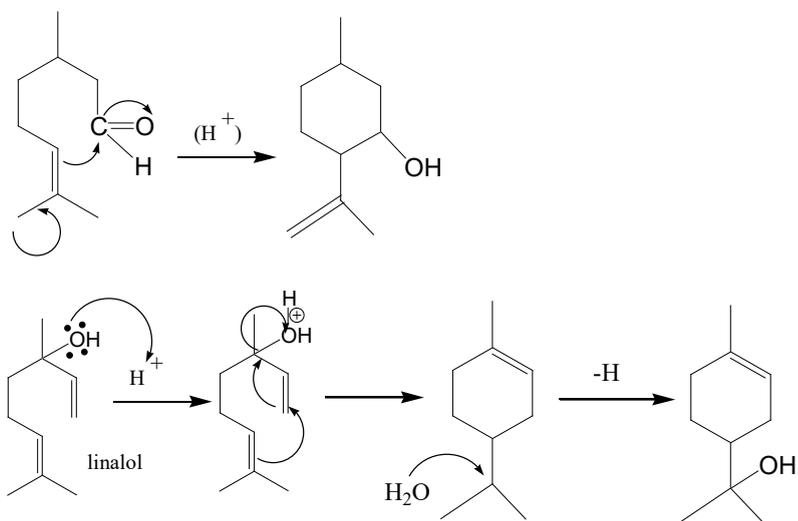
c. Reaksi dehidrasi



d. Reaksi isomerisasi

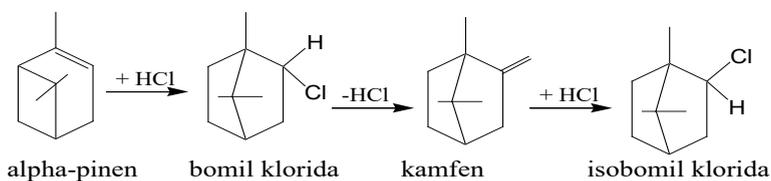


e. Reaksi siklisisasi



## f. Reaksi penataan ulang

Senyawa-senyawa monoterpen bisiklik, antara lain turunan hidrokarbon pinen, bornau, iso bornau dan isobornilan mempunyai ciri khas yaitu mudah mengalami perubahan kerangka karbon dari jenis yang satu ke jenis yang lain. Sebagai contoh  $\alpha$ -pinen dapat bereaksi dengan HCl anhidrat menghasilkan bornil klorida yang selanjutnya mengalami dehidroklorinasi menghasilkan kamfen. Bila kamfen direaksikan dengan HCl akan menghasilkan isobornilklorida, yaitu stereoisomer dari bornilklorida yang strukturnya berbeda dengan senyawa asalnya yaitu  $\alpha$ -pinen. Reaksinya sebagai berikut:



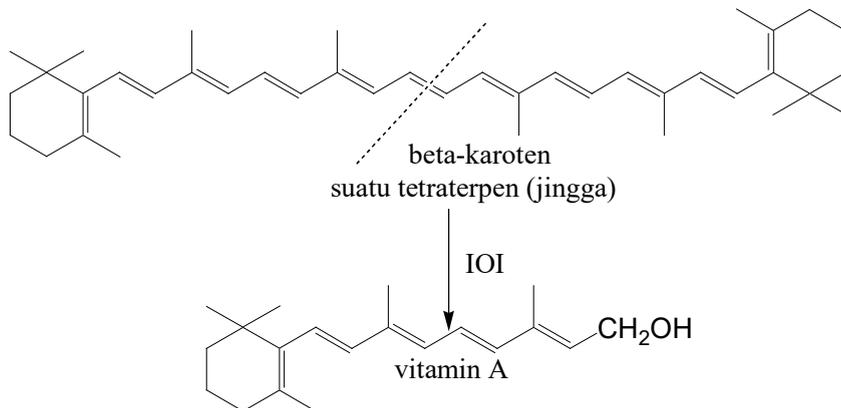
## Manfaat Terpenoid

Senyawa isopren tidak terdapat bebas di alam, tetapi diperoleh dengan cara pirolisis senyawa monoterpen tertentu. Senyawa terpenoid diperoleh dalam bentuk senyawa-senyawa:

Monoterpen dan seskuiterpen dalam bentuk minyak atsiri, antara lain:

- Geraniol (dalam bunga mawar)
- Geranial (dalam minyak sereh)
- Limonena (dalam buah jeruk)
- Mentol (dalam buah mint)
- Kamfer (dalam kamfora)
- $\alpha$ -pinen (dalam terpentin)

Sebagian besar senyawa monoterpen dan seskuiterpen berguna sebagai bau-bauan, parfum dan obat-obatan. Diperpen dengan C<sub>20</sub> (terpentin yang diperoleh dari pohon pinus) dan triterpen dengan C<sub>30</sub> (damar/perca yang diperoleh dari pohon perca) masing-masing berguna sebagai pelarut bahan penyamak kulit. Tetraterpen dengan C<sub>40</sub> ( $\beta$ -karoten yang diperoleh dari wortel).  $\beta$ -karoten termasuk tetraterpen yang dikenal sebagai karotenoid merupakan provitamin A, dimana bila  $\beta$ -karoten dihidrolisis dihasilkan dua molekul vitamin A, dan senyawa ini berguna bagi kesehatan mata.  $\beta$ -karoten berwarna oranye dan dapat membentuk isomer asiklik yang berwarna merah yang disebut likopena (dalam tomat). Struktur  $\beta$ -karoten dan vitamin A sebagai berikut:



Poli terpenoid dengan atom C > 40 (termasuk karet alam dalam pohon karet). Senyawa ini sangat banyak manfaatnya seperti membuat ban, karet sil dan sebagainya.

#### D. REAKSI METOKSILASI

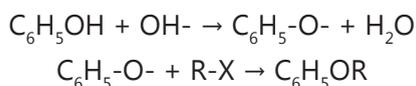
Reaksi metoksilasi merupakan salah satu reaksi sintesis eter. Ada beberapa cara untuk sintesis eter, yaitu

## 1. Sintesis eter Williamson

Eter dapat dibuat melalui substitusi nukleofilik alkil halida oleh alkoksida.



Reaksi ini dinamakan sintesis eter Williamson. Reaksi ini melibatkan penggunaan alkohol dengan basa kuat, menghasilkan alkoksida, yang diikuti oleh adisi pada senyawa alifatik terkait yang memiliki gugus lepas (R-X). Gugus lepas tersebut dapat berupa iodida, bromida, maupun sulfonat. Metode ini biasanya tidak bekerja dengan baik dengan aril halida (misalnya bromobenzena). Reaksi ini menghasilkan rendemen reaksi yang tinggi untuk halida primer. Halida sekunder dan tersier sangat rawan menjalani reaksi eliminasi E2 seketika berpaparan dengan anion alkoksida yang sangat basa. Dalam reaksi lainnya yang terkait, alkil halida menjalani substitusi nukleofilik oleh fenoksida. R-X tidak dapat digunakan untuk bereaksi dengan alkohol. Namun, fenol dapat digunakan untuk menggantikan alkohol. Oleh karena fenol bersifat asam, ia dapat bereaksi dengan basa kuat seperti natrium hidroksida, membentuk ion fenoksida. Ion fenoksida ini kemudian mensubstitusi gugus -X pada alkil halida, menghasilkan eter dengan gugus aril yang melekat padanya melalui mekanisme reaksi SN2.



Sintesis ini merupakan cara kerja yang paling banyak digunakan di laboratorium untuk membuat berbagai macam eter. Sintesis ini berlangsung antara reaksi suatu alkil halida dengan alkoksida atau fenoksida.

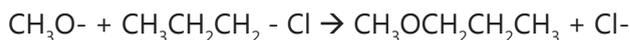
Reaksi umum :



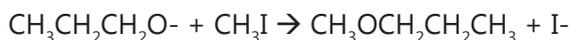
Alkoksida pada sintesis William dapat berupa metil, primer, sekunder, tertier ataupun siklik.

Contoh :

R = alkoksi metil

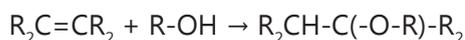


R alkoksi primer



## 2. Adisi Elektrofilik Alkohol ke Alkena

Alkohol dapat melakukan reaksi adisi dengan alkena yang diaktivasi secara elektrofilik.



Katalis asam diperlukan agar reaksi ini dapat berjalan. Biasanya merkuri trifluoroasetat ( $Hg(OCOCF_3)_2$ ) digunakan sebagai katalis.

## E. METOKSILASI Alfa-PINENA

Reaksi metoksilasi pinena merupakan salah satu reaksi adisi elektrofilik alkohol ke alkena.

### 1) Reaksi metoksilasi dengan katalis Zeolit beta

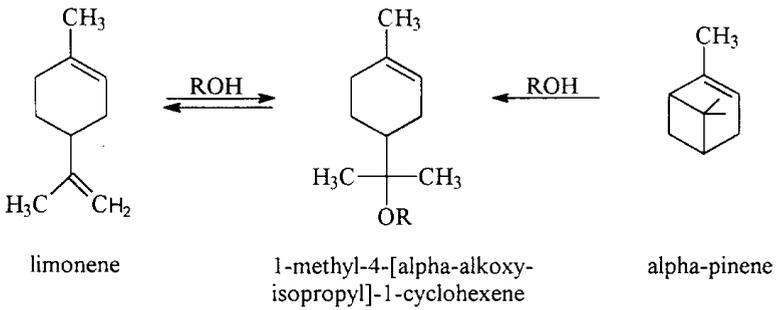
Hensen, dkk., 1997 melakukan reaksi alkoksilasi pinena dan limonene dengan menggunakan zeolite beta sebagai katalis heterogen. Zeolit dapat digunakan untuk berbagai reaksi yang dikatalisasi oleh asam, misalnya nukleofilik dan reaksi substitusi elektrofilik, reaksi isomerisasi dan penataan ulang, reaksi penambahan dan eliminasi atau reaksi oksidasi dan kondensasi.

Beberapa cara untuk menghasilkan alfa-terpinil alkil eter ini diketahui, tetapi limonene dan alpha-pinene adalah molekul bahan baku yang paling banyak digunakan. Alkoksilasi dari limonene dan alpha-pinene lebih dari homogen atau heterogen katalis sebagai, misalnya, asam kuat HCl,  $U_2SO_4$  atau asam p-toluenesulfonic, aluminium triklorida dan boron trifluorida eterat dan kation asam pertukaran resin telah dilaporkan. Reaksi alfa-terpinyl klorida (yang dapat diperoleh dengan penambahan hidrogen klorida kering ke limonene) dengan pelarut protik (CI-C 5 alkohol) dengan senyawa seng atau perak karena katalis mengarah ke eter yang sesuai dengan hasil yang baik (hingga 95%).

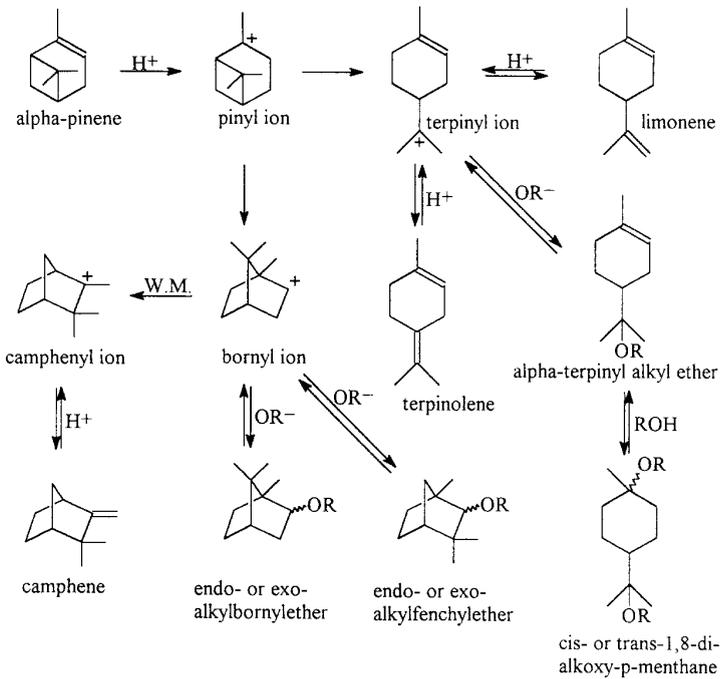
Alkoksilasi yang dikatalisis zeolit dari limonena dan alfa-pinene dengakatalisn mordenit, klinoptilolit, dan ferrierit yang diolah dengan asam sebagai katalis sudah dilaporkan dalam literatur dengan melakukan penambahan katalis zeolit dari metanol ke alfa-pinena dalam reaktor batch di bawah tekanan atmosfer pada suhu 50-100°C. Dalam waktu reaksi 5 jam, diperoleh senyawa 1-metil-4- [alpha-methoxy-isopropyl] -1-cyclohexene hingga 35% dengan katalis mordenit suasana asam.

Metoksilasi limonena dengan katalis yang disebutkan di atas pada suhu 50-70°C dan waktu reaksi 5 jam dalam reaktor batch dihasilkan 1-methyl-4- [alpha-methoxy-isopropyl] -1-cyclohexene hingga 55%. Alkoksilasi dengan katalis zeolit pada limonena dan alfa-pinena dengan penambahan metanol, etanol, n-propanol dan n-butanol senyawa dalam reaktor batch di bawah tekanan atmosfer pada suhu 65-115°C dan waktu reaksi 2-5 hari. Hasil terbaik diperoleh untuk metoksilasi limonene dengan adanya zeolit tipe klinoptilolit (60% produk). Hasil dari alfa-terpinyl ether menurun untuk penambahan etanol ke limonena di atas mordenit (54%) dan n-propanol ke limonena di atas zeolit tipe ferrierite (48%). Alkoksilasi alfa-pinena dengan metanol dengan katalis mordenit dicapai juga hasil tertinggi 66% untuk 1-metil-4- [alpha-methoxy-isopropyl] -1-cyclohexene. Dengan n-propanol sebagai senyawa adisi dan klinoptilolit sebagai katalis menghasilkan penurunan yang luar biasa sampai 30%; namun, dengan n-butanol

sebagai senyawa adisi dan ferrierite sebagai katalis menghasilkan alfa-terpinil eter yang sesuai meningkat lagi menjadi 40%. Reaksi terjadi di dalam atau di luar struktur pori., namun, karena pori-pori kecil dari klinoptilolit dan ferrierite, itu mungkin terjadi di permukaan luar zeolit ini. Reaksi alkoksilasi limonene dan alfa pinena disajikan pada Gambar 4.4 sedangkan mekanisme reaksi metoksilasi disajikan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.4. Skema Reaksi Alkoksilasi  $\alpha$ -Pinena dan Limonena



Gambar 4.5. Mekanisme Reaksi Alkoksilasi  $\alpha$ -pinena

- 2) Metoksilasi dengan menggunakan silika mesopore yang mengandung gugus sulfat (Castanheiro, dkk., 2008)

Metoksilasi  $\alpha$ -pinene dipelajari melalui fungsi asam sulfonate silika mesopori (MCM-41, PMO) pada suhu 60°C. Fungsionalisasi dukungan itu dicapai dengan memasukkan 3- (merkaptopropil) trimethoxysilane ke permukaan bahan-bahan ini baik dengan okulasi atau ko-kondensasi. Kelompok tiol dioksidasi menjadi  $\text{SO}_3\text{H}$  dengan pengobatan dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Semua katalis aktif dalam reaksi yang dipelajari menjadi PMO- $\text{SO}_3\text{H}$ -g yang terbaik. Nilai selektivitas yang baik terhadap  $\alpha$ -terpinyl methyl eter diperoleh dengan katalis ini. Stabilitas katalitik PMO- $\text{SO}_3\text{H}$ -g adalah dievaluasi dengan melakukan proses batch berurutan dengan sampel katalis yang sama. Setelah batch ketiga diamati stabilisasi aktivitas

Bahan mesopori, seperti MCM-41 dan PMO, telah digunakan secara heterogen katalis sebagai pendukung katalis, karena kombinasi luas permukaan yang tinggi dan terkontrol ukuran pori. Fungsionalisasi gugus organik ke permukaan bahan-bahan ini bisa dengan mencangkok di permukaan atau dengan ko-kondensasi. Mesopori yang dimodifikasi ini silika telah digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi kimia.

- 3) Metoksilasi pinena dengan menggunakan katalis polivinil alkohol mengandung gugus asam sulfonate (Pito, dkk., 2009)

Gugus ini diperkenalkan oleh reaksi langsung antara gugus -OH dari PVA dan asam sulfosuksinat (SSA). Katalis poli (vinil alkohol) dibuat dengan menggunakan asam sulfosuksinat dengan variasi jumlah SSA (5–40 mol%). Telah diamati bahwa jumlah situs asam meningkat dengan jumlah SSA. Juga diamati bahwa difusivitas alfa-pinena melalui katalis polimer menurun dengan peningkatan derajat crosslinking. Konversi alfa-pinena meningkat bila jumlah asam sulfosuksinat yang digunakan dalam polimer crosslinking ditingkatkan dari 5% menjadi 40%. Namun, ketika derajat ikatan silang meningkat dari 20% menjadi 40%, konversi

alfa-pinena hanya meningkat sedikit. Nilai selektivitas yang baik untuk alfa-terpinil metil eter (sekitar 60% hampir konversi lengkap) diperoleh di atas poli (vinil alkohol) dengan gugus asam sulfonat. Stabilitas katalitik PVA SSA20 dievaluasi dengan melakukan batch yang sama berjalan secara berurutan sampel katalis. Setelah gelombang ketiga diamati stabilisasi aktivitas awal. Model kinetik dikembangkan dengan asumsi bahwa alfa-pinena dikonsumsi secara parallel jaringan reaksi. Karena profil konsentrasi reagen dan produk tidak menunjukkan apapun diucapkan periode induktif awal, difusi eksternal dan internal reagen dan produk pada katalis tidak dipertimbangkan. Teramati bahwa model kinetik sesuai dengan konsentrasi eksperimental data dengan cukup baik.

#### 4) Metoksilasi pinena dengan katalis dengan asam heteropoly terimobilisasi silika (Pito, dkk., 2010)

Asam heteropoli (HPA) adalah asam Broønsted kuat yang khas, yang mengkatalisasi berbagai macam reaksi. Kerugian utama HPA sebagai katalis adalah stabilitas termal rendah, permukaan rendah luas (1–10 m<sup>2</sup>/g), masalah pemisahan dari campuran reaksi dan kelarutan. Untuk meningkatkan area spesifik dari asam heteropoli, berbagai pendukung seperti, zeolit, karbon aktif, silika, magnesias, aluminas dan polimer telah digunakan sebagai pendukung melumpuhkan HPA.

Asam heteropoli telah digunakan sebagai katalis asam dalam reaksi di mana terpena terlibat, seperti, hidrasi alfa-pinena, limonena dan camfena, isomerisasi alfa-pinena, asetoksilasi alfa-pinena, limonena dan camfena dan siklisasi pseudoionone.

Metoksilasi alfa-pinena dipelajari dengan menggunakan asam heteropoli yang diimobilisasi pada silika sebagai katalis, pada 60°C, menjadi alfa-terpinil metil eter sebagai produk utama. Asam tungstophosphoric (PW), molybdophosphoric asam (PMo), asam tungstosilikat (SiW) dan asam molibdosilikat (SiMo) diimobilisasi pada silika dengan metode sol-gel. Telah diamati bahwa aktivitas

katalitik dari asam heteropoli yang didukung silika menurun dalam rangkaian: PW<sub>2</sub>\_S > SiW\_S > PMo\_S > SiMo\_S.

Serangkaian PW yang diimobilisasi pada silika dengan pembebanan PW yang berbeda telah disiapkan. Telah diamati itu aktivitas katalitik meningkat dengan jumlah PW yang diimobilisasi pada silika. Namun, dengan jumlah yang tinggi PW pada silika, diamati penurunan aktivitas katalitik. Nilai selektivitas yang baik untuk  $\alpha$ -terpinyl metil eter (sekitar 60% hampir konversi lengkap) diperoleh dengan semua katalis. Stabilitas katalitik PW<sub>2</sub>\_S dievaluasi dengan menjalankan batch yang sama secara berurutan sampel katalis.

- 5) Studi komparatif metoksilasi pinena dengan menggunakan karbon mesopori dan mikropori (Matos, dkk., 2014)

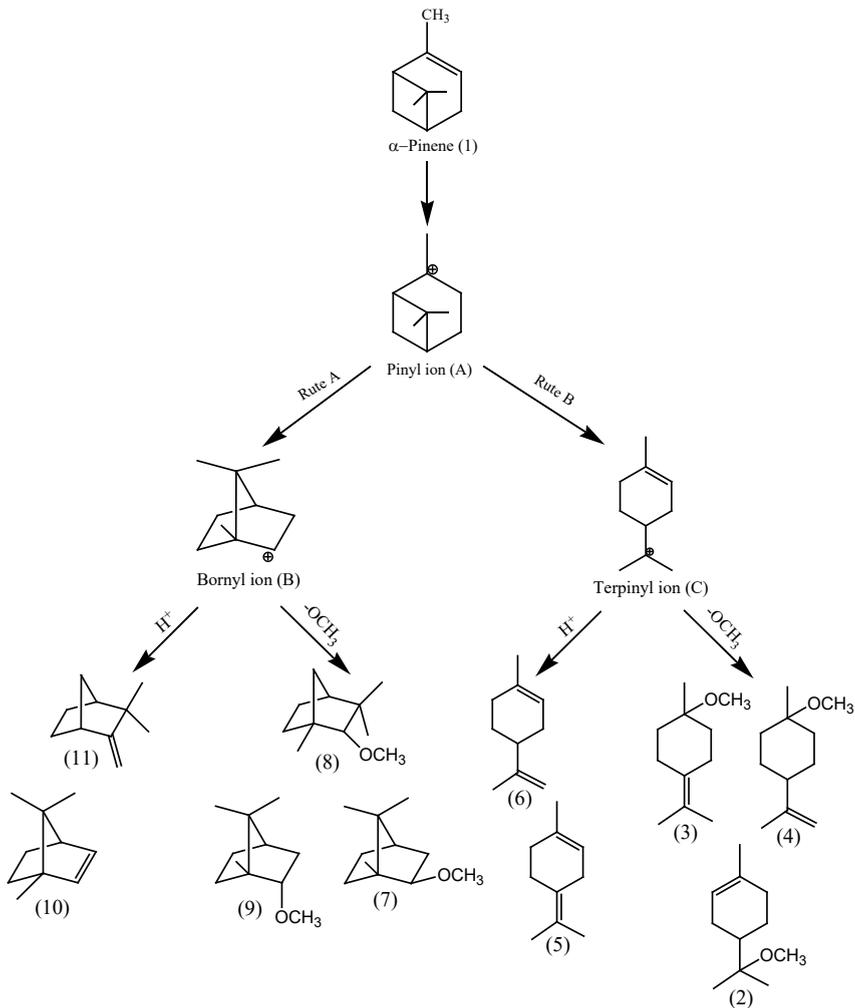
Karbon turunan biomassa, karbon mikro komersial dan katalis karbon mesopori xerogel digunakan dalam studi reaksi metoksilasi alfa-pinena dan pengaruh tekstur dan fisik-sifat kimia karbon dievaluasi. Karbon biomassa menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi, sedangkan yang komersial adalah yang kurang aktif dalam kondisi yang dipelajari. Produk utama dari reaksi ini adalah alfa-terpinil metil eter dan nilai selektivitas yang baik diperoleh dari semua katalis.

Hasil ini menunjukkan bahwa dimungkinkan untuk mengaktifkan residu limbah menggunakan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan mengubahnya menjadi tinggi produk bernilai tambah seperti katalis asam. Biomassa sudah memainkan peran penting dalam menemukan jawaban untuk beberapa tantangan yang dihadapi masyarakat saat ini. Seiring dengan kenaikan gaji dalam kepedulian lingkungan dipadukan dengan kebutuhan yang berkelanjutan pembangunan ada kebutuhan mendesak untuk mengurangi bahan bakar fosil kita dan ketergantungan bahan kimia yang berasal dari fosil. Diharapkan pada tahun 2050 bahwa sebagian besar bahan bakar yang dibutuhkan akan diproduksi biomassa, dengan cara yang sama biomassa juga harus digunakan sebagai bahan baku dalam produksi bahan kimia.

Karbon aktif adalah bahan yang cukup murah sangat serba-guna dan sangat ramah lingkungan. Terlepas dari stabilitas kimia dan fisik yang tinggi, salah satunya fitur menarik dari karbon aktif adalah struktur porusnya itu, sangat tergantung pada prekursor dan metode persiapannya merdu. Bahan-bahan ini telah menemukan aplikasi yang berbeda daerah seperti pemisahan polutan dan adsorpsi pemurnian, dan juga dalam katalisis.

Memperoleh karbon aktif berbiaya rendah telah menarik banyak perhatian peneliti dan beberapa bahan lignoselulosa telah dipelajari sebagai prekursor. Karbon turunan biomassa telah disajikan sebagai bahan yang cocok jalur untuk valorisasi residu. Penerapan karbon aktif ini diwakili dalam katalisis untuk kimia hijau. upaya ekstra menuju keberlanjutan. Bahan karbon aktif dari limbah biomassa dapat dihasilkan dengan aktivasi fisik atau kimiawi, tetapi seseorang dapat mempertimbangkan beberapa keuntungan dalam aktivasi kimia, seperti proses satu langkah, kombinasi karbonisasi dan aktivasi dan suhu yang relatif lebih rendah. Aktivasi kimiawi khusus dengan asam fosfat mungkin menghasilkan gugus fungsi permukaan yang mengandung fosfor memberikan keasaman permukaan yang lebih tinggi pada karbon. Selanjutnya gugus asam dari karbon yang diperoleh dengan langkah tunggal ini memiliki menunjukkan stabilitas termal tinggi dan karbon yang diperoleh menghadirkan stabilitas termal struktural tinggi

Mekanisme reaksi metoksilasi pada  $\alpha$ -pinena disajikan pada Gambar 4.6. Reaksi metoksilasi atau eterifikasi merupakan reaksi pembuatan senyawa eter dengan menggunakan ion metoksida. Produk utama dari metoksilasi  $\alpha$ -pinena(1) adalah  $\alpha$ -terpinil metil eter (2) yang menghasilkan aroma seperti jeruk (Catrinescu *et al.*, 2013). Secara simultan beberapa produk juga terbentuk :  $\gamma$ -terpinil metil eter (3),  $\beta$ -terpinil metil eter (4), terpinolena (5), limonena (6), endo-bornil metil eter (7),  $\beta$ -fenchyl metil eter (8), exobornil metil eter (9), bornilen (10), dan kamfena (11) (Matos, dkk., 2014).



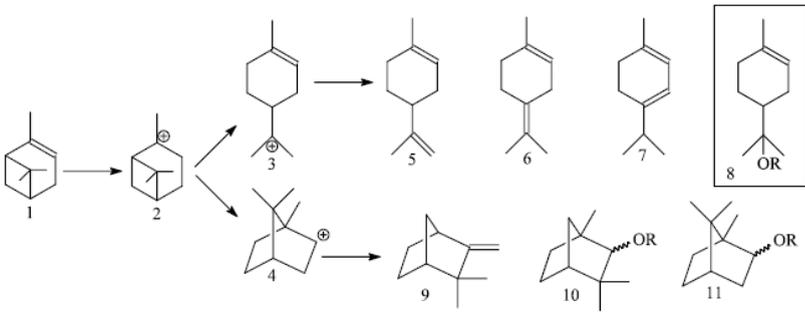
Gambar 4.6. Mekanisme Metoksilasi  $\alpha$ -pinena (Matos, dkk., 2014)

- 6) Metoksilasi selektif dari alfa-pinena ke alfa-terpinil metil eter dengan clays penukar ion  $Al^{3+}$

Catrinescu *et al.*, 2015 melaporkan bahwa penggunaan katalis berbasis tanah liat dalam metoksilasi -pinene, untuk sintesis selektif alfa-terpinil metil eter, TME (Gambar 4.7). Produk reaksi utama dan zat antara diidentifikasi oleh GC-MS. Kondisi reaksi (kecepatan pengadukan dan beban katalis) yang menghasilkan rezim kinetik ditetapkan. Sumber tanah liat SAz-1 (Cheto,

Arizona, USA) dan montmorillonite (SD) dari Porto Santo, Madeira Archipelago, Portugal, dimodifikasi dengan pertukaran ion dengan  $Al^{3+}$  untuk menghasilkan katalis dengan keasaman dan sifat tekstur yang sangat berbeda. Katalis yang didasarkan pada SAz-1 montmorillonite bermuatan lapisan tinggi terbukti paling aktif. Pertukaran ion dengan  $Al^{3+}$ , diikuti dengan aktivasi termal pada  $150^{\circ}C$ , menghasilkan jumlah situs asam Brønsted tertinggi, dengan aktivitas katalitik maksimum.

Pengaruh berbagai kondisi reaksi, untuk memaksimalkan konversi alfa-pinena dan selektivitas, dipelajari melalui AISAz-1. Ketika reaksi dilakukan selama 1 jam pada suhu  $60^{\circ}C$ , konversi mencapai 65% dengan selektivitas 65% terhadap mono-eter, TME. Konversi dan selektivitas serupa diperlukan hingga 50 jam dengan katalis zeolit dan katalis asam padat lainnya. Ketergantungan kinetik reaksi ini pada suhu dan konsentrasi reagen, pada lempung yang dipilih juga diselidiki. Telah ditetapkan bahwa, dalam suhu dan konsentrasi reagen yang dipelajari, reaksi adalah urutan pertama sehubungan dengan alfa-pinena. Energi aktivasi yang tampak pada dua katalis, dihitung dari plot Arrhenius, hampir identik pada  $72 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Gambar 4.7.** Mekanisme Metoksilasi  $\alpha$ -pinena clays penukar ion  $Al^{3+}$  ( Catrinescu, dkk., 2015 )

## Daftar Pustaka:

- Ávila, M. C.; Comelli, N. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Carrizo Flores, R.; Ponzi, E. N.; Ponzi, M. I. 2010. Study of Solid Acid Catalysis for the Hydration of  $\alpha$ -Pinene. *J. Mol. Catal. Chem.*, 322 (1–2), 106–112.
- Avila M.C., Ponzi M.I., Comelli N.A., 2015. Hydration of  $\alpha$ -Pinene over Heteropoly Acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *Journal Chromatogr Sep Tech.*, 6(7) : 1-6.
- Castanheiro, J. E.; Guerreiro, L.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J. 2008. Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Groups as Catalysts for the Alpha-Pinene Methoxylation. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier,; Vol. 174, pp 1319–1322.
- Catrinescu, C.; Fernandes, C.; Castilho, P.; Breen, C. 2014. Selective Methoxylation of  $\alpha$ -Pinene to  $\alpha$ -Terpinyl Methyl Ether Over Al<sup>3+</sup> Ion-Exchanged Clays. *Appl. Catal. Gen.* 2015, 489 (1), 171–179.
- Catrinescu, C.; Fernandes, C.; Castilho, P.; Breen, C.; Carrott, M. M. L. R.; Cansado, I. P. P. 2013. Selective Methoxylation of Limonene over Ion-Exchanged and Acid-Activated Clays. *Appl. Catal. Gen.*, 467, 38–46.
- Hędrzak E., Węgrzynowicz A., Rachwalik R., Sulikowski B., Michorczyk P., 2019. Monoliths with MFI zeolite layers prepared with the assistance of 3D printing: Characterization and performance in the gas phase isomerization of  $\alpha$ -pinene, *Applied Catalysis A, General*, 579, 75–85.
- Hensen, K.; Mahaim, C.; Hölderich, W. F. 1997. Alkoxylation of Limonene and Alpha-Pinene over Beta Zeolite as Heterogeneous Catalyst. *Appl. Catal. Gen.*, 149 (2), 311–329.

- Julián E. Sánchez-Velandia, Villa A.L., 2019. Isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene epoxides over Fe or Cu supported MCM-41 and SBA-15 materials, *Applied Catalysis A, General*. 2019, 580, 17–27.
- Li, L., S. Liu, Y Shi, S. Yu, C. Xie, & C. Qi. 2013. Synthesis of Terpinyl Acetate Using OctadecylamineEthoxylate Ionic Liquids as Catalysts. *Res Chem Intermed*, 39:2095–2105.
- Liu, S., C. Xie, S. Yu, F. Liu, K. Ji., 2008. Esterification of  $\alpha$ -Pinene and Acetic Acid Using Acidic Ionic Liquids as Catalysts. *Catalysis Communications*, 9: 1634–1638.
- Maki-Arvela P., Shcherban N., Lozachmeur C., Russo V., Johan Wärnå J., Yu. Murzin D., 2019. Isomerization of  $\alpha$ -Pinene Oxide: Solvent Effects, Kinetics and Thermodynamics, *Catalysis Letters*, 149:203–214.
- Matos, I.; Silva, M. F.; Ruiz-Rosas, R.; Vital, J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; Castanheiro, J. E.; Fonseca, I. M. 2014. Methoxylation of  $\alpha$ -Pinene over Mesoporous Carbons and Microporous Carbons: A Comparative Study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 199, 66–73.
- Mochida, T.; Ohnishi, R.; Horita, N.; Kamiya, Y.; Okuhara, T. 2007. Hydration of  $\alpha$ -Pinene over Hydrophobic Zeolites in 1,4-Dioxane-Water and in Water. *Microporous Mesoporous Mater.*, 101 (1–2), 176–183.
- Murakami V.T., Marques I.O., Cella R. 2019., Ultrasound-Assisted Conversion of Biomass Turpentine into  $\alpha$ -Terpineol, *Chemistry Select*, 4, 8800 –8806.
- Pito, D. S.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. 2009. Methoxylation of  $\alpha$ -Pinene over Poly(Vinyl Alcohol) Containing Sulfonic Acid Groups. *Chem. Eng. J.*, 147 (2–3), 302–306.
- Pito, D. S.; Matos, I.; Fonseca, I. M.; Ramos, A. M.; Vital, J.; Castanheiro, J. E. 2010. Methoxylation of  $\alpha$ -Pinene over Heteropolyacids Immobilized in Silica. *Appl. Catal. Gen.*, 373 (1–2), 140–146.

- Salvador V.T., Silva E.S., Gonçalves P.G.C., Cella R., 2020. Biomass transformation: Hydration and isomerization reactions of turpentine oil using ion exchange resins as catalyst, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100214.
- Wei, Z.; Xiong, D.; Duan, P.; Ding, S.; Li, Y.; Li, L.; Niu, P.; Chen, X. 2020. Preparation of Carbon-Based Solid Acid Catalysts Using Rice Straw Biomass and Their Application in Hydration of  $\alpha$ -Pinene. *Catalysts*, 10 (2), 213.
- Wijayati, N.; Pranowo, H. D.; Jumina; Triyono. 2011. Synthesis Of Terpeneol from  $\alpha$ -Pinene Catalyzed by TCA/Y-Zeolite. *Indones. J. Chem. Sci.*, 11 (3), 234–237.
- Wijayati, N.; Pranowo, H. D.; Jumina, J.; Triyono, T. 2013. The Acid Catalyzed Reaction of  $\alpha$ -Pinene Over Y-Zeolite. *Indones. J. Chem.*, 13 (1), 59–65.
- Wijayati, N.; Handayani, T.; Supartono. 2017. Isomerization Reaction of  $\alpha$ -Pinene Using Zirconia/Natural Zeolite Catalysts. *Asian J. Chem.*, 29 (8), 1705–1708.
- Wróblewska A., Miśadlicki P., Tołpa J., Sreńscek-Nazzal J., Koren Z.C., Michalkiewicz B., 2019. Influence of the Titanium Content in the Ti-MCM-41 Catalyst on the Course of the  $\alpha$ -Pinene Isomerization Process, *Catalysts*, 9, 396.
- Yadav, M. Kr.; Patil, M. V.; Jasra, R. V. 2009. Acetoxylation and Hydration of Limonene and  $\alpha$ -Pinene Using Cation-Exchanged Zeolite Beta. *J. Mol. Catal. Chem.*, 297 (2), 101–109.
- Zielińska, A.; Ferreira, N. R.; Durazzo, A.; Lucarini, M.; Cicero, N.; Mamouni, S. E.; Silva, A. M.; Nowak, I.; Santini, A.; Souto, E. B. 2019. Development and Optimization of Alpha-Pinene-Loaded Solid Lipid Nanoparticles (SLN) Using Experimental Factorial Design and Dispersion Analysis. *Molecules*, 24 (15), 2683.