



**METOKSILASI α -PINENA MENGGUNAKAN
KATALIS ZEOLIT-Y DAN ZEOLIT-Y
TERMODIFIKASI NiO**

Skripsi

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

oleh
Solikhah
4311412051

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

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis di 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, 17 Januari 2017

Penyusun



Solikhah
4311412051

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

**METOKSILASI α -PINENA MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT-Y
DAN ZEOLIT-Y TERMODIFIKASI NiO**

disusun oleh

Nama : Solikhah

NIM : 4311412051

Telah dipertahankan dihadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA Universitas
Negeri Semarang pada tanggal

Hari : Selasa

Tanggal : 17 Januari 2017



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

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

Eranghono Kusuma, M.S
NIP. 195405101980121002

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Anggota Penguji/
Pembimbing II

Nuni Widiarti, S.Pd, M.Si
NIP. 197810282006042001

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO:

Orang sukses akan mengambil keuntungan dari kesalahan dan mencoba lagi dengan cara yang berbeda.

–Dale Carnegie–

Waktu tidak berpihak pada siapapun, tapi waktu dapat menjadi sahabat bagi mereka yang memegang dan memperlakukannya dengan baik.

–Winston Churchill–

Jangan pernah berputus asa jika menghadapi kesulitan, karena setiap tetes air hujan yang jernih berasal daripada awan yang gelap.

–anonim–

PERSEMBAHAN:

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
*Orangtua (khususnya ibunda tercinta)
Keluarga, saudara dan para sahabat
Kekasihku*

PRAKATA

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi dengan judul “Metoksilasi α -Pinena Menggunakan Katalis Zeolit-Y dan Zeolit-Y Termodifikasi NiO”. Selama proses penelitian dan penyusunan skripsi ini, penulis mengucapkan terimakasih atas bantuan, saran dan bimbingan dari berbagai pihak. Ucapan terimakasih penulis sampaikan kepada:

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang.
2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNNES beserta jajarannya.
3. Kepala beserta Teknisi Laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah memberikan izin penelitian dan Bapak/Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah membekali ilmu pengetahuan.
4. Ibu Dr. Nanik Wijayati, M.Si selaku Dosen Pembimbing I yang telah memberikan bimbingan dan arahan dengan penuh kesabaran sehingga skripsi ini dapat selesai dengan baik.
5. Ibu Nuni Widiarti, S.Pd, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan masukan dan bimbingan yang membangun dalam pelaksanaan dan penyusunan skripsi ini.
6. Bapak Ersanghono Kusuma, M.S selaku Dosen Penguji Utama yang telah memberikan saran, evaluasi dan pengarahan dalam penulisan skripsi.
7. Sahabat seperjuangan selama penelitian dan penyusunan skripsi, Ittaqa Khusnul Mar'ati dan teman-teman seperjuangan Kimia Angkatan 2012 Rombel 2.
8. Semua pihak yang telah membantu dan tidak dapat disebutkan satu persatu.

Demikian ucapan terima kasih dari penulis, semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan memberikan kontribusi positif bagi khazanah perkembangan ilmu pengetahuan.

Semarang, Januari 2017

Penulis

ABSTRAK

Solikhah. 2016. *Metoksilasi α -pinena Menggunakan Zeolit-Y dan Zeolit-Y Termodifikasi NiO*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama Dr. Nanik Wijayati, M.Si dan Pembimbing Pendamping Nuni Widiarti, S.Pd, M.Si.

Kata kunci: metoksilasi, zeolit-Y, NiO/ZY, α -pinena, waktu, temperatur

Senyawa α -pinena yang terkandung di dalam minyak terpenin dapat diproses lebih lanjut untuk menghasilkan senyawa turunan lain yang bernilai tinggi. Salah satu proses kimia yang dapat digunakan untuk menambah nilai dari senyawa α -pinena yaitu dengan reaksi metoksilasi menggunakan katalis. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh waktu, temperatur dan jenis katalis dalam reaksi metoksilasi α -pinena. Katalis dilakukan karakterisasi meliputi uji kristalinitas dengan XRD (*X-Ray Diffractometer*), gugus fungsi dengan FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), luas permukaan dengan SAA (*Surface Area Analyzer*), dan uji keasaman dengan metode gravimetri. Modifikasi katalis dengan mengembankan NiO tidak merubah struktur kristal dari zeolit-Y secara signifikan. Reaksi metoksilasi dilakukan dalam reaktor *batch* modifikasi dengan mixer pada variasi temperatur 40, 50, 60 °C dan variasi waktu selama 1, 2, 3, 4 jam. Hasil reaksi diidentifikasi dengan GC (*Gas Chromatography*) dan GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*). Produk terbesar yang dihasilkan dalam reaksi metoksilasi adalah senyawa patchouli alkohol. Konversi terbesar diperoleh saat temperatur 60°C dan waktu reaksi 4 jam yaitu sebesar 75,41 %. Selektivitas terbesar diperoleh saat temperatur 60 °C dan waktu reaksi 4 jam dengan katalis NiO/ZY yaitu sebesar 67,06 %. Jenis katalis NiO/ZY lebih selektif untuk digunakan dalam reaksi metoksilasi jika dibandingkan dengan katalis H-ZY.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRACT

Solikhah. 2016. *Methoxylation of α -Pinene Using Y-Zeolite Catalyst and Y-Zeolite Catalyst Modified NiO*. Bachelor Thesis. Departement of Chemistry, Faculty of Matematics and Sciences, Semarang State of University. Dr. Nanik Wijayati, M.Si and Nuni Widiarti, S,Pd., M.Si.

Keyword: methoxylation, zeolite-Y, NiO/ZY, α -pinene, time, temperature

α -Pinene that contained in turpentine oil can processed further to produce other high value derivative compounds. One of the chemical process that can be used to increase of the value of α -pinene is by the methoxylation reaction using catalyts. The purpose of this study was to determine the effects of time, temperature and type of catalyst in the methoxylation reaction of α -pinene. Characterization of the catalyst include: crystallinity by XRD (X-ray diffractometer), the functional groups by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), surface area of catalyst with SAA (Surface Area Analyzer), and the acidity test by gravimetric method. Modification of the catalyst with NiO does not change the crystal structure of Y-zeolite significantly. Methoxylation reaction carried out in a batch reactor modification with mixer at various temperatures 40, 50, 60 °C and time variations for 1, 2, 3, 4 hours. Reaction products were identified by GC (Gas Chromatography) and GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry). The optimum product methoxylation of α -pinene is patchouli alcohol. The largest conversion is obtained when the temperature is 60 °C and a reaction time of 4 hours is equal to 75,41 %. The largest selectivity is obtained when the temperature is 60 °C and a reaction time of 4 hours with NiO/ZY catalyst is equal to 67,06 %. Types of NiO/ZY catalyts is more selective to be used in the reaction methoxilation than with H-ZY.

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN	ii
PENGESAHAN	iii
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	iv
PRAKATA	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 α -pinena	6
2.2 Reaksi Pembuatan Eter	7
2.3 α -terpinil Metil Eter	10
2.4 Zeolit-Y	10
2.5 Modifikasi NiO/Zeolit Y	12
2.6 Karakterisasi	13
2.6.1 Analisis Kristalinitas menggunakan XRD	13
2.6.2 Analisis Gugus Fungsi menggunakan FT-IR	15
2.6.3 Penentuan Luas Permukaan dengan SAA	17
2.6.4 Analisis Jumlah Senyawa dengan GC	19
2.6.5 Analisis Struktur Molekul dengan GC-MS	20

BAB 3 METODE PENELITIAN	21
3.1 Lokasi Penelitian	21
3.2 Variabel Penelitian	21
3.2.1 Variabel bebas	21
3.2.2 Variabel terikat	21
3.2.3 Variabel terkendali	22
3.3 Alat dan Bahan	22
3.4 Isolasi α -pinena dari Minyak Terpentin	22
3.5 Preparasi katalis NiO/ Zeolit-Y	23
3.6 Reaksi metoksilasi α -pinena dengan berbagai optimasi	23
3.6.1 Optimasi Temperatur dan Waktu Reaksi	23
3.6.2 Optimasi Katalis	24
BAB 4 HASIL PEMBAHASAN	25
4.1 Isolasi α -pinena dari minyak terpentin	25
4.2 Preparasi dan karakterisasi katalis	27
4.2.1 Analisis kristalinitas katalis dengan XRD	27
4.2.2 Analisis gugus fungsi katalis dengan FT-IR	29
4.2.3 Analisis luas permukaan katalis dengan SAA	31
4.2.4 Uji keasaman total katalis dengan adsorpsi amoniak	32
4.3 Analisis Hasil Reaksi Metoksilasi α -pinena	33
4.3.1 Hasil reaksi metoksilasi dengan katalis H-ZY	35
4.3.2 Hasil reaksi metoksilasi dengan katalis NiO/ZY	39
BAB 5 PENUTUP	43
5.1 Simpulan	43
5.2 Saran	44
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN	49

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Sifat minyak terpentin.....	6
2.2 Hasil analisis SAA zeolit alam termodifikasi logam Ni	18
4.1 Interpretasi hasil kromatogram α -pinena.....	25
4.2 Hasil karakterisasi luas permukaan katalis	31
4.3 Keasaman total katalis H-ZY dan NiO/ZY	33
4.4 Kadar senyawa, konversi & selektivitas hasil metoksilasi dengan H-ZY ...	36
4.5 Kadar senyawa, konversi, dan selektivitas dengan katalis NiO/ZY	40



DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Struktur penyusun minyak terpenin	6
2.2 Struktur α -pinena	7
2.3 Mekanisme reaksi Metoksilasi pada α -pinena.....	9
2.4 Struktur α -terpinil metil eter	10
2.5 Struktur kerangka satu unit sel zeolit Y	11
2.6 Contoh difraktogram zeolit-Y.....	13
2.7 Contoh difraktogram H-Zeolit Y dan NiMo/Zeolit Y	14
2.8 Contoh spektrum IR zeolit-Y.....	16
2.9 Contoh spektrum IR α -pinena	17
4.1 Hasil kromatogram α -pinena	25
4.2 Hasil spektrum IR α -pinena	26
4.3 Perbandingan difragtogram katalis H-ZY dan NiO/ZY	28
4.4 Spektrum IR zeolit Y dan NiO/ZY.....	30
4.5 Spektrum inframerah hasil metoksilasi α -pinena.....	34
4.6 Mekanisme reaksi metoksilasi α -pinena	35
4.7 Pengaruh waktu reaksi terhadap konversi α -pinena.....	37
4.8 Pengaruh temperatur terhadap selektivitas produk.....	38
4.9 Pengaruh waktu reaksi terhadap selektivitas produk.....	38
4.10 Konversi α -pinena dengan katalis NiO/ZY dan H-ZY	40
4.11 Pengaruh waktu reaksi terhadap selektivitas dengan NiO/ZY & H-ZY	41

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram kerja penelitian	49
2. Hasil analisis FT-IR H-ZY	53
3. Hasil analisis FT-IR NiO/ZY	55
4. Hasil analisis FT-IR α -pinena.....	57
5. Hasil analisis FT-IR hasil metoksilasi α -pinena.....	58
6. Hasil SAA H-ZY.....	59
7. Hasil analisis SAA NiO/ZY	60
8. Hasil analisis GC α -pinena	61
9. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 40°C waktu 1 jam	62
10. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 40°C waktu 2 jam	64
11. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 50°C waktu 1 jam	66
12. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 60°C waktu 3 jam	68
13. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 60°C waktu 4 jam	70
14. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 60°C waktu 3 jam NiO/ZY ...	72
15. Hasil analisis GC Metoksilasi α -pinena suhu 60°C waktu 4 jam NiO/ZY ...	74
16. Hasil analisis GC-MS hasil metoksilasi α -pinena	76
17. Dokumentasi penelitian.....	82

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85% α -pinena, kurang 1% camphen, 1-3% β -pinena, 10-18% β -carene dan limonen 1-3% (Fleig, 2005). Terpentin pada mulanya hanya dikenal sebagai pelarut cat dan harganya rendah. Namun senyawa α -pinena yang terkandung di dalam terpentin apabila diproses lebih lanjut dapat menghasilkan senyawa lain yang bernilai tinggi. Senyawa turunan dari α -pinena dapat digunakan sebagai bahan baku industri parfum, kosmetik, farmasi, kamfer, desinfektan, dan lain-lain. α -pinena dapat disintesis menjadi berbagai senyawa lain yang bernilai tinggi melalui reaksi-reaksi kimia dengan proses katalitik seperti isomerisasi, epoksidasi dan isomerisasi pinena oksida, hidrasi dan hidroisomerisasi, esterifikasi, eterifikasi (metoksilasi) dan sintesis empat langkah linalool dari α -pinena (Catrinescu, *et al.*, 2015).

Salah satu proses kimia yang dapat digunakan untuk menambah nilai dari senyawa α -pinena yaitu dengan metoksilasi pembuatan eter. Reaksi metoksilasi adalah reaksi pembuatan senyawa eter dengan menggunakan ion metoksi. Dari reaksi tersebut dihasilkan senyawa α -terpinil metil eter. Senyawa α -terpinil metil eter dapat dimanfaatkan sebagai *flavours* dan aroma untuk parfum dan produk kosmetik, sebagai bahan tambahan untuk obat-obatan dan bahan kimia pertanian, dan juga digunakan dalam industri makanan. Senyawa α -terpinil metil eter

mempunyai aroma seperti buah jeruk, sehingga dapat dimanfaatkan secara komersial (Catrinescu, *et al.*, 2015). Namun selama ini penelitian tentang metoksilasi α -pinena di Indonesia belum banyak dikembangkan.

Katalis adalah substansi yang dapat meningkatkan laju reaksi pada suatu reaksi kimia yang mendekati kesetimbangan namun katalis tersebut tidak terlibat secara permanen (Augustine, 1996). Pada penelitian reaksi metoksilasi α -pinena yang menghasilkan α -terpinil metil eter ini, penggunaan katalis sangat berpengaruh. Banyaknya jumlah katalis juga berpengaruh pada luas permukaan yang dimiliki katalis selama reaksi. Semakin banyak katalis yang digunakan, semakin luas permukaan katalis sehingga situs-situs asam pada katalis yang dimanfaatkan selama reaksi semakin banyak dan produk yang dihasilkan semakin besar (Nuritasari, 2014).

Katalis dibedakan menjadi dua, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Dalam katalis homogen, reaktan dan katalis terdispersi dalam satu fasa biasanya fasa cair. Katalis asam dan basa adalah jenis katalis homogen yang paling penting dalam larutan cairan (Chang, 2005). Keuntungan dari katalis homogen adalah kespesifikannya dan tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. Kerugian dari katalis homogen adalah sulitnya katalis ini untuk dipisahkan dari produknya. Katalis dapat terdegradasi dan harganya relatif tinggi. Selain itu, penggunaan asam kuat cair sebagai katalis homogen tidak dianjurkan dalam industri karena dapat menyebabkan korosi dan merusak lingkungan (Kumar, *et al.*, 2014).

Katalis heterogen pada umumnya merupakan katalis yang berupa oksida logam. Katalis heterogen biasanya berbentuk padatan yang dilapiskan pada permukaan padatan/diembankan (impregnasi) pada suatu reaktan. Mekanisme katalisisnya berlangsung dalam lima tahap yang terjadi secara berurutan, yaitu difusi reaktan ke permukaan katalis, adsorpsi reaktan di permukaan katalis, desorpsi produk dari permukaan katalis dan difusi produk meninggalkan permukaan katalis (Augustine, 1996). Katalis heterogen memiliki keuntungan dibandingkan katalis homogen yaitu mudah dipisahkan dari fase cair, katalis heterogen juga tidak berbahaya bagi lingkungan dan dapat digunakan kembali (Pito, 2010). Oleh karena itu, katalis heterogen saat ini lebih banyak dipilih untuk menggantikan katalis homogen.

Katalisator yang banyak digunakan pada industri kimia adalah logam transisi seperti Pt, Pd, Ni, Zn, Cd dan lain-lain. Kekurangan dari katalis logam ini adalah dapat terjadi penggumpalan komponen aktif logam ketika proses katalitik berlangsung, akibatnya umur katalis menjadi lebih pendek. Masalah tersebut diatasi dengan mengembankan katalis logam pada bahan pendukung seperti silika-alumina, alumina, karbon aktif, atau zeolit sehingga umur katalis bertambah (Maarif, 2009).

Zeolit mempunyai sejumlah sifat kimia maupun fisika menarik, diantaranya mampu menyerap zat organik dan anorganik, dapat berlaku sebagai penukar kation dan sebagai katalis untuk berbagai reaksi. Zeolit Y merupakan mineral alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah yang dapat dipertukarkan dengan kation lain sehingga dapat dimodifikasi menjadi

katalis maupun sebagai padatan pengemban logam aktif. Zeolit Y berfungsi sebagai pengemban logam-logam transisi salah satunya logam Ni. Logam Ni dapat digunakan sebagai logam pengemban karena mempunyai sifat aktivitas dan selektivitas yang tinggi tetapi tidak terdeaktivasi (Yusnani, 2008).

Sebelumnya, beberapa jenis katalis telah digunakan dalam reaksi metoksilasi α -pinena antara lain dengan menggunakan zeolit beta yang menghasilkan produk sekitar 50% (Hensen, *et al.*, 1997). Kemudian menggunakan grup asam sulfonat dari *3-mercaptopropyltrimethoxysilane* yang termodifikasi dalam silika mesopori menghasilkan selektivitas sebesar 60% dan konversi sebesar 90%, namun aktivitas katalisnya masih lebih rendah jika dibandingkan dengan zeolit beta dan pertukaran ion resin (Castanheiro, *et al.*, 2008). Karbon mesopori dan karbon mikropori yang digunakan dalam metoksilasi α -pinena memberikan selektivitas sekitar 50% pada konversi maksimum (Matos, *et al.*, 2014) juga menggunakan pertukaran ion Al^{3+} dalam *clays* yang menghasilkan konversi sebesar 65% dengan selektivitas 65% pada waktu reaksi 1 jam dan temperatur $60^{\circ}C$ (Catrinescu, *et al.*, 2015).

Berdasarkan uraian di atas, maka dilakukan penelitian mengenai reaksi metoksilasi dari α -pinena menjadi α -terpinil metil eter dengan menggunakan katalis heterogen, yakni modifikasi zeolit-Y dengan sisi aktif NiO, sehingga dengan adanya modifikasi tersebut diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis dari zeolit-Y pada reaksi metoksilasi α -pinena. Selain itu, dilakukan penelitian untuk mengetahui karakteristik dari katalis zeolit-Y yang *termodifikasi*

NiO dan juga kondisi optimal (waktu reaksi, temperatur dan jenis katalis) dalam reaksi metoksilasi α -pinena.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka permasalahan yang diajukan dalam penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana karakteristik zeolit-Y yang termodifikasi NiO?
2. Bagaimana kondisi optimal (waktu reaksi, temperatur dan jenis katalis) yang digunakan dalam reaksi metoksilasi α -pinena?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui karakteristik zeolit-Y dan zeolit-Y yang termodifikasi NiO
2. Mengetahui kondisi optimal (waktu reaksi, temperatur dan jenis katalis) yang digunakan dalam reaksi metoksilasi α -pinena

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang ingin dicapai dalam penelitian ini diantaranya:

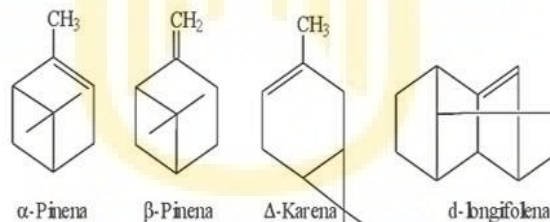
1. Memberikan informasi mengenai karakteristik zeolit-Y dan zeolit-Y yang termodifikasi NiO
2. Memberikan informasi mengenai kondisi optimal (waktu reaksi, temperatur dan jenis katalis) yang digunakan dalam reaksi metoksilasi α -pinena

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 α -pinena

Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85% α -pinene, kurang 1% camphene, 1-3% β -pinene, 10-18% 3-carene dan limonene 1-3% (Fleig, 2005). Menurut Kemendagri, Indonesia adalah produsen terbesar minyak terpentin kedua setelah Tiongkok, dengan jumlah hasil produksi sekitar 10.000 ton/tahun. Minyak terpentin umumnya digunakan dalam industri kimia aromatik. Beberapa struktur senyawa yang terkandung dalam minyak terpentin disajikan pada Gambar 2.1



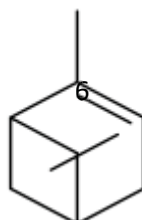
Gambar 2.1 Struktur penyusun minyak terpentin (Haneke, 2002)

Sifat minyak terpentin disajikan pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Sifat minyak terpentin (Haneke, 2002)

Sifat	Keterangan
Titik didih	154-170°C
Titik lebur	-60 sampai -50°C
Densitas	0,854-0,868 g/cm ³
Kelarutan dalam air	tidak larut

Komponen terbanyak dalam minyak terpentin adalah senyawa α -pinena.



Senyawa α -pinena atau 2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]-2-heptena dengan rumus molekul $C_{10}H_{16}$ adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpentin yang jika terkena udara mengalami autooksidasi. Untuk menstabilkannya dapat ditambah hidrokuinon (Sastrohamidjojo, 2002). Rumus struktur α -pinena terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksana, maka dari itu α -pinena termasuk bisiklis. Struktur dari α -pinena dapat dilihat pada Gambar 2.2

Gambar 2.2 Struktur α -pinena (Nuritasari, 2013)

Senyawa α -pinena memiliki sifat-sifat fisik (Sastrohamidjojo, 2002):

- a. Massa molekul : 136,2
- b. Titik lebur : -64°C , 209 K, -83°F
- c. Titik didih : 155°C , 428 K, 311°F
- d. Berat jenis : 0,864 g/mL

2.2 Reaksi Pembuatan Eter

Senyawa eter dapat disintesis melalui beberapa cara:

a. Dehidrasi alkohol

Dehidrasi senyawa alkohol dapat menghasilkan eter:

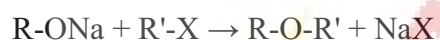


Reaksi ini memerlukan temperatur yang tinggi (sekitar 125°C). Reaksi ini dikatalisis oleh asam, biasanya asam sulfat. Metode ini efektif untuk menghasilkan eter simetris, namun tidak dapat digunakan untuk menghasilkan

eter tak simetris. Dietil eter dihasilkan dari etanol menggunakan metode ini. Eter siklik dapat pula dihasilkan menggunakan metode ini (Heitmann, 2005).

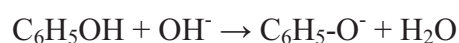
b. Sintesis eter Williamson

Eter dapat pula dibuat melalui substitusi nukleofilik alkil halida oleh alkoksida



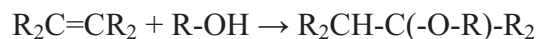
Reaksi ini dinamakan sintesis eter Williamson. Reaksi ini melibatkan penggunaan alkohol dengan basa kuat, menghasilkan alkoksida, yang diikuti oleh adisi pada senyawa alifatik terkait yang memiliki gugus lepas (R-X). Gugus lepas tersebut dapat berupa iodida, bromida, maupun sulfonat. Metode ini biasanya 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 Heitmann, (2005).

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 (Heitmann, 2005).



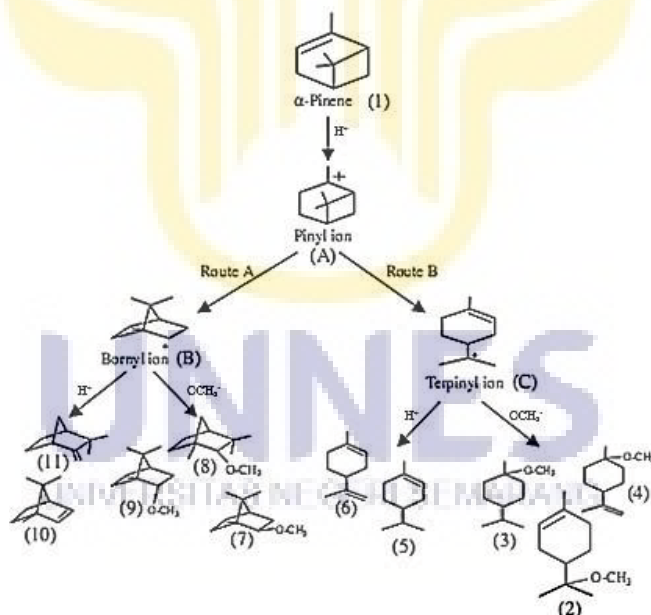
c. Adisi elektrofilik alkohol ke alkena

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 (Heitmann, 2005).

Metoksilasi merupakan salah satu reaksi pembuatan senyawa eter dengan menggunakan ion metoksida. Skema mekanisme reaksi metoksilasi α -pinena



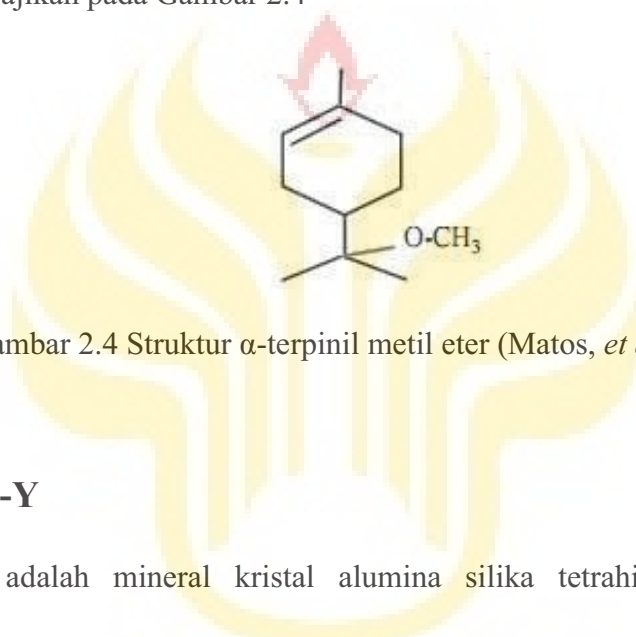
dapat dilihat pada Gambar 2.3

Gambar 2.3 Mekanisme reaksi Metoksilasi pada α -pinena (Matos, *et al.*, 2014)

2.3 α -terpinil Metil Eter

Senyawa α -terpinil metil eter atau *1-methyl-4-[alpha-methoxy-isopropyl]-l-cyclohexene* bisa dimanfaatkan sebagai *flavours* dan aroma untuk parfum dan

produk kosmetik, sebagai bahan tambahan untuk obat-obatan dan bahan kimia pertanian, juga digunakan dalam industri makanan. Senyawa ini mempunyai aroma seperti buah jeruk, sehingga dapat dimanfaatkan secara komersial (Catrinescu, *et al.*, 2015). Senyawa α -terpinil metil eter merupakan produk utama dari reaksi metoksilasi dengan katalis (Matos, *et al.*, 2014). Struktur α -terpinil metil eter disajikan pada Gambar 2.4



Gambar 2.4 Struktur α -terpinil metil eter (Matos, *et al.*, 2014)

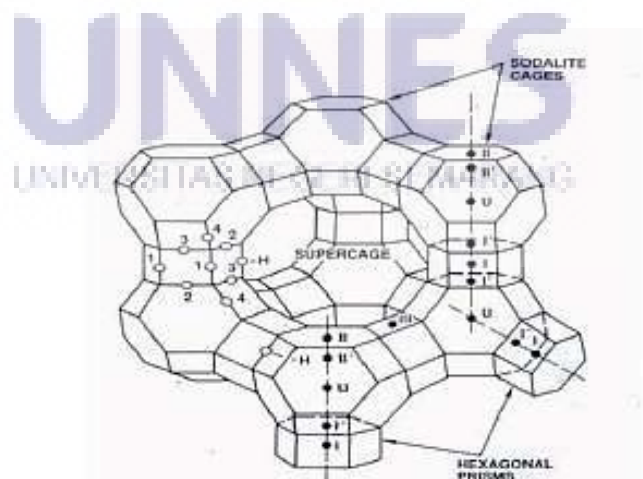
2.4 Zeolit-Y

Zeolit adalah mineral kristal alumina silika tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi, terbentuk oleh tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ yang saling terhubung oleh atom-atom oksigen sedemikian rupa, sehingga membentuk kerangka tiga dimensi terbuka yang mengandung kanal-kanal dan rongga-rongga, yang didalamnya terisi oleh ion-ion logam, biasanya adalah logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Chetam, 1992).

Zeolit memiliki peran penting dalam katalis heterogen. Zeolit telah dipakai dalam berbagai proses industri, seperti petroleum, petrokimia, dan dalam menghasilkan bahan kimia organik. Zeolit terdapat di alam dan telah ditemukan

selama 250 tahun yang lalu sebagai mineral aluminasilikat. Ada sekitar 40 zeolit alam yang telah diidentifikasi, umumnya adalah analcime, chabazite, clinoptilolite, ferrierite, heulandites, mordenite and phillipsite (Kumar, *et al.*, 2014).

Zeolit-Y merupakan jenis zeolit sintetik dengan ukuran mulut pori yang cukup besar dengan rerata jejari pori sekitar 0,75 nm. Mulut pori yang relatif besar ini mampu dilewati oleh molekul senyawa hidrokarbon rantai panjang dan besar. Sifat zeolit yang penting sebagai katalis heterogen adalah keasamannya sebagai situs aktif katalitik. Situs asam yang terdapat di dalam kerangka zeolit adalah situs asam Bronsted dan Lewis. Situs asam Bronsted dapat dikonversi menjadi situs asam Lewis melalui pemanasan pada temperatur di atas 500 °C (Trisunaryanti, 2009). Sifat keasaman zeolit juga dipengaruhi oleh rasio Si/Al di dalam kerangka zeolit (Sawa, *et al.*, 1990). Struktur kerangka zeolit-Y disajikan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Struktur kerangka satu unit sel zeolit Y (Damayanthi, 2009)

Zeolit Y sebagai katalis mempunyai keunggulan karena struktur kristal yang sangat teratur, ukuran pori yang seragam dan adanya gugus hidroksil yang sangat asam yang merupakan situs aktif dalam katalisis. Selain itu, zeolit Y mempunyai kestabilan panas yang tinggi, menghasilkan sedikit karbon, sehingga mudah diregenerasi kembali dan mempunyai umur pakai yang panjang (Maarif, 2009).

2.5 Modifikasi NiO/Zeolit Y

Logam Ni di dalam reaksi katalisis mempunyai salah satu fungsi penting untuk mengatomkan atau mengaktifkan molekul-molekul diatomik atau poliatomik dan kemudian memberikan atom-atom atau molekul-molekul aktif tersebut ke molekul reaktan yang lain. Logam Ni merupakan logam transisi golongan VIII B pada Sistem Periodik Unsur dengan konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$.

Logam transisi (Ni) sangat aktif untuk katalisis, tetapi dalam keadaan murni diperlukan biaya yang sangat tinggi untuk mendapatkan luas permukaan dan volume yang besar. Cara yang mudah untuk mendapatkan katalis yang mempunyai luas permukaan komponen aktif yang luas dan mudah dalam pemakaiannya adalah dengan mendispersikan komponen aktif pada pengemban. Cara ini dapat menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, luas permukaan spesifik logam maksimum, menaikkan stabilitas termal sehingga waktu hidup katalis menjadi lebih lama dan menghasilkan katalis yang mudah diregenerasi (Maarif, 2009).

Pemilihan pengemban merupakan langkah awal yang sangat penting dalam proses pembuatan katalis logam-pengemban. Pengemban akan menentukan luas permukaan, porositas, stabilitas, aktivitas dan selektivitas katalis. Bahan pengemban yang banyak digunakan pada industri adalah pengemban aktif, misalnya alumina, alumina-silikat, dan zeolit (Yusnani, 2008).

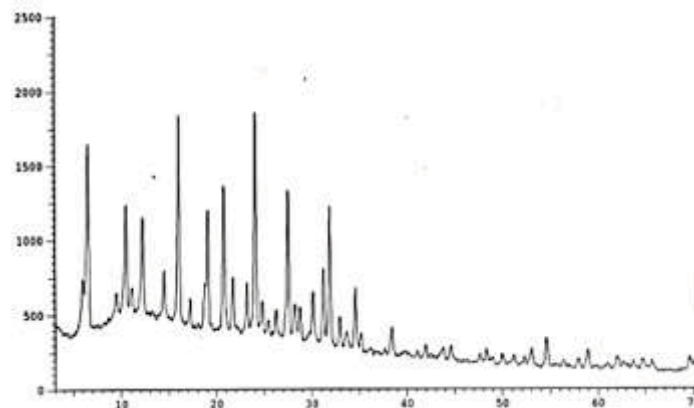
Metode preparasi yang umum digunakan untuk menempatkan komponen aktif logam ke dalam pengemban adalah metode impregnasi. Prinsip impregnasi adalah memasukkan katalis logam secara paksa ke dalam rongga-rongga pengemban (Augustine, 1996).

Penelitian sebelumnya, logam Ni dalam bentuk monometalik maupun bimetalik telah diimbangkan pada zeolit-Y dan digunakan dalam beberapa reaksi, antara lain reaksi perengkahan dan polimerisasi tir karet dari ban bekas (Maarif, 2009), reaksi hidrogenasi asetofenon dan substitusi turunannya (Maylala, 2000).

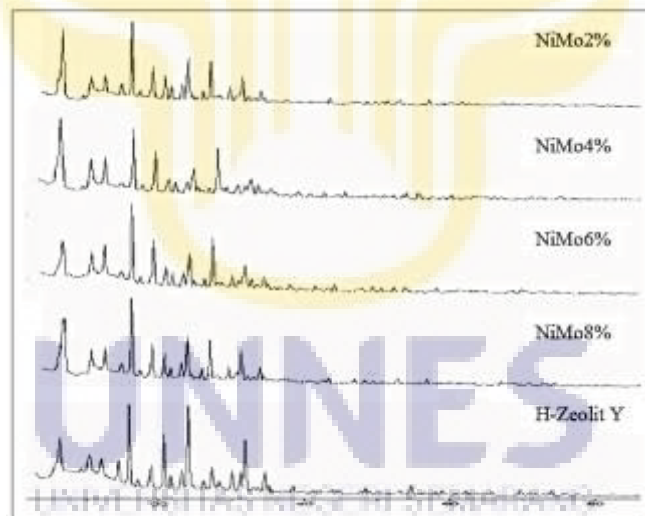
2.6 Karakterisasi

2.6.1 Analisis Kristalinitas menggunakan XRD

Difraksi sinar-X merupakan suatu teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi adanya fasa kristalin di dalam material-material benda dan serbuk, dan untuk menganalisis sifat-sifat struktur (seperti ukuran butir, fasa komposisi orientasi kristal, dan cacat kristal) dari tiap fasa. Metode ini menggunakan sebuah sinar-X yang terdifraksi seperti sinar yang direfleksikan dari setiap bidang, berturut-turut dibentuk oleh atom-atom kristal dari material tersebut. Dengan berbagai sudut timbul, pola difraksi yang terbentuk menyatakan



karakteristik dari sampel. Susunan ini diidentifikasi dengan membandingkannya dengan sebuah data *base* internasional (Zakaria, 2003). Contoh difraktogram zeolit-Y dan zeolit-Y yang termodifikasi NiMo disajikan pada Gambar 2.6 dan Gambar 2.7



Gambar 2.6 Contoh difraktogram zeolit-Y (Wijayati, 2013)

Pada Gambar 2.6 difraktogram dari serbuk zeolit-Y menunjukkan adanya garis refleksi pada 3° , 15° , 19° dan 25° yang mana telah disebutkan dalam data JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard*) (Wijayati, 2013).

Gambar 2.7 Contoh difraktogram H-Zeolit Y, NiMo8%/Zeolit Y, NiMo6%/Zeolit Y, NiMo4%/Zeolit Y dan NiMo2%/Zeolit Y (Yusnani, 2008)

Sedangkan pada Gambar 2.7 menunjukkan bahwa katalis NiMo2%/Zeolit-Y, NiMo4%/Zeolit Y, NiMo6%/Zeolit Y dan NiMo8%/Zeolit Y mempunyai pola yang hampir sama dengan H-Zeolit Y namun dengan intensitas yang berbeda. Hal tersebut menunjukkan bahwa keempat katalis yang dibuat secara koimpregnasi tersebut masih mempunyai mineral yang sama dengan H-Zeolit Y namun dengan jumlah yang berbeda (Yusnani, 2008).

2.6.2 Analisis Gugus Fungsi menggunakan FT-IR

Fourier Transform Infrared (FT-IR) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi *fourier* untuk analisis hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode absorpsi yang didasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi inframerah. Absorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika terpenuhinya dua syarat, yaitu kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan frekuensi vibrasional molekul sampel dan perubahan momen dipole selama vibrasi (Anam, *et al.*, 2007).

Zeolit Y mempunyai gugus fungsional yang dapat diketahui dengan instrumen FT-IR. Analisis zeolit Y dengan Spektroskopi IR dilakukan pada daerah bilangan $300-1300\text{ cm}^{-1}$, karena pada daerah tersebut frekuensi vibrasi zeolit Y memberikan informasi mengenai komposisi dan cara setiap tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 terikat satu sama lain. Analisis zeolit Y dengan spektra IR juga memberikan informasi mengenai komposisi kerangka Si/Al, perubahan struktur selama dekomposisi termal serta pergerakan kation selama dehidrasi dan dehidrosilasi (Yusnani, 2008).

Zeolit Y pada spektra IR terdiri dari dua jenis vibrasi yaitu vibrasi internal, yang terkait dengan vibrasi SiO_4 dan AlO_4 sebagai unit pembangun kerangka zeolit Y dan vibrasi eksternal, yang terkait dengan ikatan-ikatan eksternal antar tetrahedral (Yusnani, 2008).

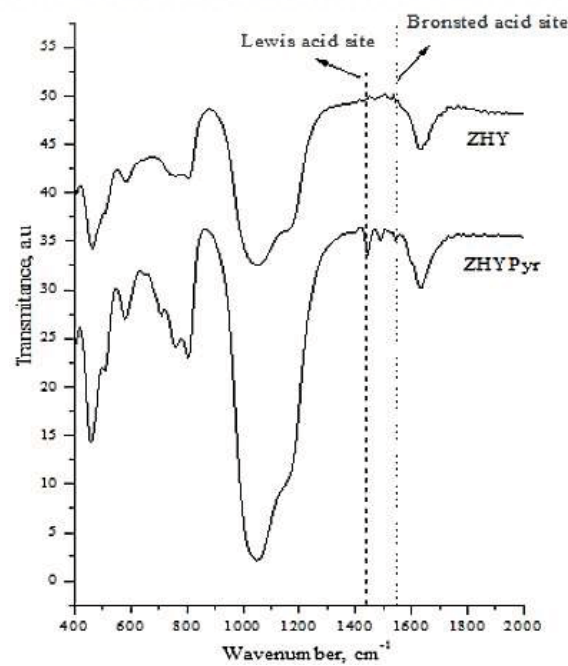
Zeolit-Y memiliki rentangan asimetri dan simetri yang dapat teramati pada FT-IR

1. Rentangan Asimetri ($900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$)

Rentangan daerah ini berhubungan dengan rentangan asimetri O-Si-O dan O-Al-O. Rentangan asimetri internal dari unit bangun primer memberikan pita serapan kuat 1020 cm^{-1} . Puncak yang lebar pada 1100 cm^{-1} disebabkan rentangan asimetri eksternal yang disebabkan ikatan antar tetrahedral.

2. Rentangan Simetri ($680\text{-}850\text{ cm}^{-1}$)

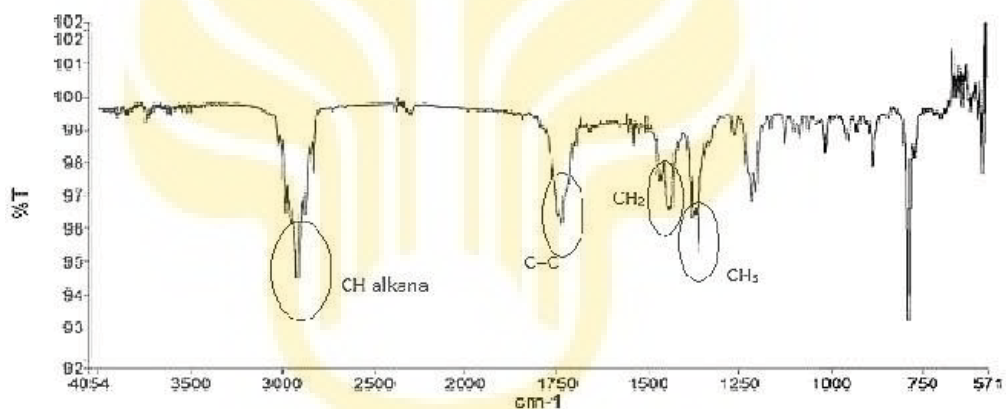
Rentang daerah ini berhubungan dengan rentang O-Si-O dan O-Al-O. Vibrasi eksternal pada $700\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ pita ini sangat lemah, model rentangan simetri sensitif terhadap perubahan komposisi Si-Al kerangka zeolit Y. Frekuensi akan bergeser ke arah yang lebih rendah dengan meningkatnya jumlah atom tetrahedral aluminium. Contoh gambar dari spektrum IR zeolit-Y dan spektrum IR α -pinena disajikan pada Gambar 2.8 dan Gambar



2.9

Gambar 2.8 Contoh spektrum IR zeolit-Y (Wijayati, 2013)

Berdasarkan Gambar 2.8, adanya situs asam Bronsted dan Lewis dapat diketahui yaitu dengan pengadsorpsian piridin yang dimonitor oleh FT-IR. Pita serapan pada panjang gelombang 1543 cm^{-1} menyebutkan bahwa ion piridinium yang terbentuk merupakan situs asam Bronsted, sedangkan pita serapan pada panjang gelombang 1442 cm^{-1} menerangkan piridin yang berkoordinasi dengan pusat situs asam Lewis (Wijayati, 2013).

Gambar 2.9 Contoh spektrum IR α -pinena (Handayani, 2015)

Gambar 2.9 menunjukkan adanya beberapa serapan karakteristik pada α -pinena. Puncak 2918 cm^{-1} menunjukkan adanya serapan gugus C-H alkana, puncak 1658 cm^{-1} menunjukkan adanya rentangan C=C alkena, puncak 1446 cm^{-1} menunjukkan gugus CH_2 dan puncak 1365 cm^{-1} menunjukkan gugus CH_3 (Handayani, 2015).

2.6.3 Penentuan Luas Permukaan dengan SAA

Salah satu sifat fisika bahan yaitu luas permukaan padatan. Luas permukaan padatan meliputi luas permukaan eksternal (makroskopik) dan internal (mikroskopik). Luas permukaan internal meliputi semua pori-pori yang kecil, celah dan rongga. Sedangkan luas permukaan eksternal hanya meliputi permukaan luarnya saja. Kedua luas permukaan tersebut merupakan sifat-sifat yang penting dalam menentukan sifat-sifat serbuk maupun padatan (Nurwijayadi, 1998).

Analisis luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jari pori dilakukan dengan metode yang dikembangkan oleh Brunauer, Emmet dan Teller (BET) didasarkan pada fenomena adsorpsi gas lapis tipis tunggal yang berlangsung pada temperatur tetap (Augustine, 1996). Contoh karakteristik luas permukaan, rerata jejari pori dan volume pori pada katalis zeolit alam termodifikasi Ni disajikan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Hasil analisis SAA dari zeolit alam termodifikasi logam Ni (Ivantino, 2013).

Sampel	Luas Permukaan Spesifik (m^2/g)	Rerata Jejari Pori (\AA)	Volume Pori (cc/g)
H-ZA	107	25,5	0,1325
Ni-3%/ZA	127,8	23,34	0,1360
Ni-4%/ZA	118,6	33,14	0,1850
Ni-5%/ZA	168,8	18,88	0,1510

Tabel 2.2 menunjukkan bahwa luas permukaan yang besar mempunyai volume pori dan ukuran pori yang kecil hal ini dikarenakan logam Ni yang diimbangkan pada zeolit alam terdistribusi merata sehingga terjadi pembentukan permukaan baru menutupi pori-pori zeolit alam. Pada katalis Ni-5%/ZA

mempunyai luas permukaan lebih besar bila dibandingkan dengan Ni-3%/ZA, Ni-4%/ZA dan H-ZA sedangkan rerata jejari porinya dan volume pori katalis kecil. Pada katalis Ni-4%/ZA mempunyai luas permukaan yang lebih kecil bila dibandingkan dengan katalis yang lain akan tetapi mempunyai volume pori dan jari-jari pori yang paling besar, hal ini disebabkan Logam Ni hanya membentuk luas permukaan yang kecil sehingga pori-pori zeolit tidak tertutup oleh logam Ni (Ivantino, 2013).

2.6.4 Analisis Jumlah Senyawa dengan GC

Kromatografi pada dasarnya merupakan metode pemisahan yang melibatkan dua macam fasa, yaitu fasa gerak (*mobile phase*) dan fasa diam (*stationary phase*). Dalam kromatografi gas yang bertindak sebagai fasa gerak adalah gas, sedangkan yang berfungsi sebagai fasa diam adalah suatu padatan. Komponen-komponen suatu campuran dilewatkan pada fasa diam yang dibawa oleh aliran fasa gerak. Proses pemisahannya berdasarkan pada perbedaan laju pergerakan antar komponen-komponen dalam sampel (Endahroyani, 2009).

Campuran yang dipisahkan dengan metode ini harus mudah menguap. Kromatografi gas dapat digunakan untuk analisis kuantitatif secara organik. Cuplikan dalam bentuk uap dapat dibawa oleh aliran gas ke dalam kolom pemisahan, hasil pemisahan dapat dianalisis dengan kromatografi ini. Jumlah puncak menunjukkan jumlah senyawa yang terdapat dalam cuplikan sedangkan luas permukaan menunjukkan konsentrasi senyawa (Hendayana, 1994).

Prinsip kerja kromatografi gas adalah sampel diinjeksikan ke dalam injektor, sampel yang telah diuapkan masuk ke dalam kolom, kemudian komponen-komponen tersebut terdistribusi dalam keseimbangan antara fasa diam dan fasa gerak. Di dalam kolom akan terjadi pemisahan komponen-komponen cuplikan. Setelah melewati kolom, komponen yang keluar dari kolom diterima oleh detektor dan dideteksi oleh detektor, sinyalnya akan terekam oleh rekorder dalam bentuk kromatogram (Widiarti, 2011).

2.6.5 Analisis Struktur Molekul dengan GC-MS

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Analisa Kromatografi Gas dapat digunakan untuk sampel gas maupun cair, yang diinjeksikan ke dalam aliran gas inert sebagai fasa geraknya. Sampel kemudian dialirkan oleh gas pembawa menuju kolom kapiler, dimana komponen sampel akan terpisah berdasarkan kemampuan mereka untuk berinteraksi dengan fasa gerak (gas pembawa) serta fasa diam (material penyusun kolom kapiler). Kolom kromatografi gas dihubungkan langsung dengan spektrometer massa sebagai detektor (Hendayana, 1994).

BAB 5

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan data hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis zeolit-Y dan zeolit-Y yang termodifikasi NiO tidak terlalu memberikan perubahan yang signifikan jika dilihat berdasarkan analisis XRD, FTIR, BET dan juga uji keasamaan total dengan amoniak. Katalis yang telah dimodifikasi (NiO/ZY) lebih selektif untuk menghasilkan produk, walaupun aktivitas katalitiknya lebih rendah jika dibandingkan dengan sebelum dimodifikasi (H-ZY).
2. Suhu, waktu reaksi dan jenis katalis sangat berpengaruh terhadap hasil reaksi metoksilasi α -pinena. Secara keseluruhan konversi penurunan kadar α -pinena dengan bertambahnya waktu reaksi mengalami kenaikan (kecuali dengan katalis NiO/ZY), sedangkan untuk selektivitas produk mengalami kenaikan dan penurunan. Konversi terbesar diperoleh saat temperatur reaksi 60°C dan waktu reaksi 4 jam dengan katalis H-ZY, yaitu sebesar 75,41%. Selektivitas produk terbesar diperoleh saat temperatur 60°C dan waktu reaksi 4 jam dengan katalis NiO/ZY, yaitu sebesar 67,06%.

5.2 Saran

Berdasarkan kajian pengaruh temperatur, waktu reaksi dan jenis katalis, maka dapat diberikan saran sebagai berikut:

1. Perlu dilakukan pengkajian ulang tentang katalis yang benar-benar sesuai untuk reaksi metoksilasi α -pinena
2. Preparasi dalam pembuatan katalis modifikasi perlu dikaji ulang, seperti dengan jenis logam yang tepat dan komposisi yang sesuai.
3. Reaksi metoksilasi α -pinena perlu dikaji ulang dengan variasi lain seperti, penggunaan katalis yang berbeda, penambahan reagen lain yang mempercepat terjadinya reaksi metoksilasi, perbandingan jumlah reagen yang digunakan maupun metode dalam pencampuran antara reaktan dengan katalis.

DAFTAR PUSTAKA

- Adhiati, T.S., K. Siadi & Latifah. 2014. Sintesis α -terpineol melalui reaksi hidrasi α -pinena menggunakan zeolit alam teraktivasi. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 3 (2): 130-134
- Agustina, M., E. Kusumo dan Sudarmin. 2013. Uji Aktivitas Senyawa Hasil Hidrasi α -pinena terhadap *Bacillus cereus*. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2 (2): 138-141
- Anam, C., Sirojudin, K.S. Firdausi. 2007. Analisis Gugus Fungsi Pada Sampel Uji, Bensin Dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi FT-IR. *Berkala Fisika*. 1 (1): 79 –85
- Anshori, J.A. 2009. *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit dan Bahan Mesoporus*. Karya Tulis Ilmiah. Bandung: Universitas Padjajaran
- Astuti, Jumaeri, W.T.P. Lestari. 2007. Preparasi dan karakterisasi zeolit dari abu layang batubara secara alkali hidrotermal. *reaktor*. 11: 38-44.
- Augustine. R.L. 1996. *Heterogenous Catalysis for Chemist*. Marcel Dekker, Inc. New York
- Castanheiro, J.E., L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, & J. Vital. 2008. Mesoporous silica containing sulfonic acid groups as catalysts for the alpha-pinene methoxylation. *Elsevier. Studies in Surface Science and Catalysis*, 174: 1319–1322.
- Catrinescu, C., C. Fernandes, P. Castilhoa, & C. Breen. 2015. Selective methoxylation of α -pinena to α -terpinyl methyl ether over Al^{3+} ion-exchanged clays. *Elsevier, Applied Catalysis A: General* 489: 171–179
- Chang, Raymond. 2005. *Kimia Dasar: Konsep-konsep Inti Jilid I*. Jakarta: Erlangga
- Charlena, Henny Purwaningsih dan Tina Rosdiana. 2008. Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi. *J. Ris. Kim.*, 1(2): 107-115
- Cheetam, D. A. 1992. *Solid State Compound*. Oxford University Press. 234-237
- Damayanthi, R. dan R. Martini. 2009. *Proses Pembuatan Bahan Bakar Cair dengan Memanfaatkan Limbah Ban Bekas Menggunakan Zeolit Y dan ZSM-5*. e-journal Universitas Diponegoro
- Endahroyani, C. 2009. *Uji Aktivitas Katalis $Fe_2O_3/TS-1$ pada Reaksi Hidroksilasi Fenol*. Tesis. Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh November: Surabaya

- Fessenden, Ralph J. dan Joan S. Fessenden. 2005. *Kimia Organik Jilid I Edisi Ketiga*. Jakarta: Erlangga
- Fleig, H. 2005. *Turpentines*, chap. 14, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, Weinheim.
- Guan, C. Zhang, X. Wang, K. Yang, C. Investigation of H₂ Storage in a Templated Carbon Derived from Zeolite Y and PFA, *Separation and Purification*. 66:565-569.
- Handayani, T., N. Wijayati dan Harjono. 2015. Pengaruh Waktu dan Temperatur Pada Reaksi Isomerisasi α -pinena Menggunakan Katalis Zr⁴⁺/Zeolit Alam. *Indonesiann Journal of Chemical Science*. 4 (3): 234-239
- Haneke, K.E. 2002. Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sufit Turpentine). *Review of Toxicological Literature*. Nort Carolina: Integrated Laboratory Systems.
- Heitmann, W., G. Strehlke, D. Mayer. 2005. *Ethers, Aliphatic*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 1-13
- Hendayana, S., A. Kadarohman, A.A. Sumarna, A. Supriatna. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Semarang: IKIP Semarang Press
- Hensen, K., C. Mahaim, & W.F. Hölderich. 1997. Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. *Elsevier, Applied Catalysis A: General* 149: 311–329
- Ivantino, B., S. Wahyuni dan S.H. Saputro. 2013. Preparasi Katalis Ni/ZA dengan metode sonokimia untuk perengkahan katalitik polipropilen dan polietilen. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2 (2): 160-166
- Kumar, Vipin & A. K. Agarwal. 2014. A Review On Cataytic Terpene Transformation Over Heterogeneous Catalytic. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*. 1 (4):78
- Maarif, Hasan. 2009. *Reaksi Kompetisi antara Perengkahan dan Polimerisasi Tir Karet dari Ban Bekas dengan Katalis Mo-Ni/Zeolit Y*. Skripsi. FMIPA. Universitas Sebelas Maret. Surakarta
- Matos, I., M.F. Silva, R. Ruiz-Rosas, J. Vital, J. Rodríguez-Mirasol T. Cordero, J.E. Castanheiro, & I.M. Fonseca. 2014. Methoxylation of α -pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: A comparative study. *Elsevier, Microporous and Mesoporous Materials* 199: 66–73
- Nuritasari, Afriani Laela. 2013. *Pengaruh Katalis Zeolit Alam dalam Reaksi Hidrasi α -pinena menjadi α -terpineol*. Skripsi. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang: Semarang.

- Nurwijayadi, 1998. *Petunjuk Praktikum Metalurgi Bahan Bakar Nuklir Pengukuran Luas Muka*. Pusat Pendidikan dan Latihan Badan Tenaga Atom Nasional. Yogyakarta
- Pito, D.S., I. Matos, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro. 2010. Methoxylation of α -pinene over heteropolyacids immobilized in silica. *Elsevier, Applied Catalysis A: General* 373: 140–146
- Rodiansono, Trisunaryanti W, Triyono. 2007. Pengaruh pengemban logam Ni dan Nb_2O_5 pada karakter katalis Ni/Zeolit dan Ni/Zeolit- Nb_2O_5 . *Sains dan Terapan Kimia*. 1(1): 20-28.
- Rahayu, P.E., S. Priatmoko & S. Kadarwati. 2013. Konversi minyak sawit menjadi biogasoline menggunakan katalis Ni/zeolit alam. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2 (2): 102-107
- Salamah, Siti. 2014. Kinetika Reaksi Esterifikasi Minyak Biji Kapuk Pada Pembuatan Biodiesel. *Chemica*, 1(1): 11-18, ISSN : 2355-8776
- Sastrohamidjojo, H. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. Yogyakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada.
- Sawa, M., Niwa M., and Murakami, Y. 2000. Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite, *Int.J. Mol. Siev.*, 10(6): 532-538.
- Suci, F.C. 2016. ZTC: Sintesis, Karakterisasi, Mekanisme Penyimpanan, dan Studi Adsorpsi H_2 . *Barometer, Jurnal Ilmu dan Aplikasi Teknik*, 1(1): 1-12
- Trisunaryanti, W. 2009. *Zeolit Alam Indonesia: Sebagai Absorben dan Katalis dalam Mengatasi Masalah Lingkungan dan Krisis Energi*. Yogyakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada
- Warsito, S., Sriatun dan Taslimah. 2008. *Pengaruh Penambahan Surfaktan Cetyltrimethylammonium Bromide (n-CTMABr) pada Sintesis Zeolit-Y*. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Widiarti, N., Ratna Ediati, Hamzah Fansuri, and Didik Prasetyoko. 2011. Preparation, characterization and catalytic activity of CuO/TS-1 on benzene hydroxylation reaction. *MAKARA, Sains*, 15(2): 135-147
- Wijayati, N., H.D. Pranowo, Jumina, and Triyono. 2013. The Acid Catalyzed Reaction of α -pinene over Y-Zeolite. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 13 (1): 59 – 65
- Wulandari, I., M.F. Rahman, E.D. Iftitah. 2013. Pengaruh Variasi Jumlah Mol Asetonitril Terhadap Produk Sintesis Senyawa Organonitrogen Berbasis A-Pinena Hasil Isolasi Dari Minyak Terpentin. *Kimia Student Journal*, 2(1): 303-309.

- Yuanita, D. 2009. *Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat Menjadi Stearil Alkohol Menggunakan Katalis Ni/Zeolit Alam*. Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY.
- Yusnani, A. 2008. *Rasio Optimum Konsentrasi Prekursor pada Sintesis Katalis Ni-Mo/Zeolit Y*. Skripsi. FMIPA. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Zahro, Alifatus, Suci Amalia, Tri Kustono Adi, dan Nur Aini. 2014. Sintesis dan Karakterisasi Zeolit Y dari Abu Ampas Tebu Variasi Rasio Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan Metode Sol Gel Hidrotermal. *Alchemy*, 3(2): 108 – 117.
- Zakaria. 2003. *Analisis Kandungan Mineral Magnetik pada Batuan Beku Dari daerah Istimewa Yogyakarta dengan Metode X-Ray Diffraction*. Skripsi. Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Haluoleo : Kendari.

