AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS ZEOLIT BETA TERMODIFIKASI SEBAGAI KATALIS REAKSI ASETILASI 1,3-DIHIDROKSIBENZENA

SKRIPSI

Disusun sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia
Universitas Negeri Semarang

Oleh
Moch Nur Kholis
NIM 4311411010

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2016

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan dihadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada:

Hari : Senin

Tanggal : 30 November 2015

Pembimbing I	Pembimbing II
Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si	Drs. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP. 196412051990021001	NIP. 196504291991031001

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

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. Apabila dikemudian hari terbukti skripsi ini adalah hasil jiplakan dari karya tulis orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai dengan ketentuan yang berlaku

Semarang, 3 Desember 2015

METERAI TEMPEL 85596ACF303838334 6000 DJP

Moch Nur Kholis

NIM 4311411010

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul:

Aktivitas dan Selektivitas Zeolit Beta Termodifikasi Sebagai Katalis Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena

disusun oleh

Moch Nur Kholis

4311411010

telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 03 Desember 2015.

Panitia Ujian Skripsi

Ketua

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

Sekretaris Penguji

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Penguji 1

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Penguji 2

Drs. Sigit Priatmoko M.Si
NIP. 196504291991031001

Penguji 3

Prof. Edy Cahyono, M.Si
NIP. 196412051990021001

MOTTO

Jaman yang semakin berkembang diiringi usaha untuk maju agar mencapai kesejahteraan hidup yang tidak habis ditelan seleksi sosial dan krisis global

Meneguhkan iman, kepercayaan dan berada di jalur kebenaran meskipun dunia penuh godaan membimbing kearah perbuatan jahat dan kecurangan untuk memperoleh kemakmuran dalam waktu singkat yang merugikan masyarakat

Berdoa adalah tata krama kepada yang kuasa dan berusaha adalah wujud dari perilaku yang harus dipenuhi kepada yang kuasa

PERSEMBAHAN

Orang tua yang selalu memberikan doa restu, semangat dan motivasi

Kedua saudaraku yang membantu berkembang membentuk pribadi ini lebih baik dan selalu memberi motivasi

Sahabat-sahabatku di jurusan Kimia yang berjuang bersama dan saling mendukung penyelesaian skripsi ini

Almamaterku, Universitas Negeri Semarang

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul "Aktivitas dan Selektivitas Zeolit Beta Termodifikasi sebagai Katalis Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena".

Dalam penyusunan skripsi ini, banyak pihak yang telah memberikan bantuan yang tidak ternilai harganya. Untuk itu, penulis menyampaikan rasa terima kasih kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah memberikan izin penelitian.
2. Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
3. Ketua Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
4. Bapak Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si selaku Pembimbing I yang senantiasa memberi petunjuk dan pengarahan hingga terselesaikan skripsi ini.
5. Bapak Drs. Sigit Priatmoko, M.Si selaku Pembimbing II atas petunjuk dan bimbingan dalam penyelesaian skripsi ini.
6. Ibu Dr. Nanik Wijayati, M.Si selaku Penguji Utama yang telah memberikan pengarahan, kritikan membangun sehingga skripsi ini menjadi lebih baik.
7. Bapak dan Ibu dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan bekal dalam penyusunan skripsi ini.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

8. Laboran serta teknisi laboratorium Kimia Unnes atas bantuan yang diberikan selama pelaksanaan penelitian.
9. Kedua orang tua dan saudara atas doa dan motivasinya sehingga penulis dapat menyelesaikan studi.
10. Sahabat-sahabat *Gabreters,* dan sahabat pasukan lab KF atas semangatnya selama penelitian dan ujian.
11. Teman-teman Jurusan Kimia 2011 dan Pendidikan kimia 2011 atas kebersamaan dan kepeduliannya sehingga dapat terselesaikannya skripsi ini.
12. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi ini yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Akhirnya, penulis berharap mudah-mudahan skripsi ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Semarang, 3 Desember 2015

Penulis

ABSTRAK

Kholis, Moch Nur. 2015. *Aktivitas dan Selektivitas Zeolit Beta Termodifikasi Sebagai Katalis Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena.* Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si, dan Pembimbing Pendamping: Drs. Sigit Priatmoko, M.Si.

Kata kunci : Asetilasi, zeolit-beta termodifikasi, aktivitas dan selektivitas

Metode lama dalam pembuatan senyawa aromatik keton adalah asilasi aromatik dengan turunan asam karboksilat teraktivasi seperti halida asam atau anhidrida karboksilat dalam larutan asam Lewis. Asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena untuk mensintesis 2,4-dihidroksiasetofenon sebagai prekursor obat di industri menggunakan metode terkatalis asam Lewis $AlCl_3$. Proses tersebut memerlukan katalis berlebihan dan harus dilakukan pemisahan komponen larutan pada tahap akhir. Penggunaan katalis homogen kurang disukai untuk proses-proses skala industri karena faktor lingkungan, pemisahan produk dan regenerasi katalis. Proses-proses industri saat ini mulai melakukan peralihan penggunaan katalis homogen dengan katalis heterogen. Penelitian ini melakukan pengembangan katalis heterogen zeolit-beta dengan cara modifikasi penukaran ion Fe^{3+} dan Zr^{4+} untuk mengetahui kemampuan aktivitas dan selektivitas katalitiknya, karena katalis zeolit-beta termodifikasi diduga kuat dapat meningkatkan selektivitas dan aktivitas reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena menjadi 2,4-dihidroksiasetofenon. Hasil karakterisasi katalis zeolit beta dan zeolit beta termodifikasi dengan XRD diketahui bahwa modifikasi penukaran ion tidak merubah struktur dan kristalinitas zeolit beta secara signifikan. Hal ini didukung dengan hasil morfologi SEM yang hampir mirip pada perbesaran 15.000 kali. Berdasarkan data EDX, Zr^{4+} relatif lebih baik menukar ion daripada Fe^{3+}. Zeolit beta termodifikasi pertukaran ion meningkatkan keasaman Brønsted dan Lewis dari katalis. Hasil uji aktivitas dan selektivitas dengan katalis $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H–zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta, dan Zr^{4+}–zeolit beta pada temperatur 120°C selama 4 jam diketahui Zr^{4+}–zeolit beta relatif paling selektif produk 2,4-dihidroksiasetofenon. Variasi temperatur dan waktu reaksi untuk katalis yang selektif diperoleh kondisi optimum dari penelitian ini adalah reaksi selama 6 jam temperatur 160°C dengan aktivitas 41,33% dan selektivitas 20,84%.

ABSTRACT

Kholis, Moch Nur. 2015. *Activity and Selectivity Modified Beta Zeolite as 1,3-Dihydroxybenzene Acetylation Reaction Catalyst.* Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University.
Primary Supervisor: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si, Supervising Companion: Drs. Sigit Priatmoko, M.Si.

Keyword: Acetylation, Modified beta-zeolite, activity and selectivity

The old method of synthesis an aromatic ketone compounds is aromatic acylation with carboxylic acid derivatives as acid halides or anhydrides carboxylic in Lewis acid. Acetylation of 1,3-dihydroxybenzene to 2,4-dihydroxyacetophenon as drug precursors in the industry is using the Lewis acid $AlCl_3$ catalyzed method. The process requires exceed catalyst and separation of the components at final stage. The homogeneous catalysts use is less preferred for industrial scale due to environmental factors, product separation and catalyst regeneration. Industrial processes today began the transition use to heterogeneous catalysts. This research is develop heterogeneous catalyst beta-zeolite by exchanging ions modification to find the activity and selectivity catalyst, because the modified beta-zeolite catalyst can increase the activity and selectivity acetylation reaction of 1,3-dihydroxybenzene to 2,4-dihydroxyacetophenon supposedly. The results of beta-zeolite and modified beta-zeolite characterization by XRD were discovered that ion exchange modification does not change beta-zeolite structure and crystallinity significantly. This data is supported by SEM morphology results on the magnification 15000 times. According to data EDX, the exchange of Zr^{4+} ions in beta-zeolite are better than Fe^{3+} ions relatively. Modifications of ion exchange beta-zeolite increase the Brønsted and Lewis acid site. The activity and selectivity results of the catalyst $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H-beta-zeolite, Fe^{3+}-beta-zeolite, and Zr^{4+}-beta-zeolite on the temperature 120°C for 4 hours were discover that Zr^{4+}-beta-zeolite is the highest selective 2,4-dihydroxyacetophenon product relatively. The optimum condition of this research for the high selective catalysts is 6 hours and 160°C temperature reaction with 41,33% activity and 20,84% selectivity.

DAFTAR ISI

Hal.

HALAMAN JUDUL ..... **i**
PERSETUJUAN PEMBIMBING ..... **ii**
PERNYATAAN ..... **iii**
PENGESAHAN ..... **iv**
MOTTO ..... **v**
KATA PENGANTAR ..... **vi**
ABSTRAK ..... **viii**
DAFTAR ISI ..... **x**
DAFTAR TABEL ..... **xii**
DAFTAR GAMBAR ..... **xiii**
DAFTAR LAMPIRAN ..... **xiii**
BAB I. PENDAHULUAN **1**
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Rumusan Masalah 5
1.3. Tujuan Penelitian 6
1.4. Manfaat 6
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA **8**
2.1. Senyawa 1,3-Dihidroksibenzena 8
2.2. Reaksi Asilasi Friedel-Craft 10
2.3. Senyawa 2,4-Dihidroksiasetofenon 12
2.4. Katalis 14
2.5. Besi 16
2.6. Zirkonium 17
2.7. Zeolit 19
2.7.1. Zeolit alam 19
2.7.2. Zeolit beta 20
2.8. Zeolit Sebagai Katalis 22

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB III. METODE PENELITIAN **28**
3.1. Lokasi Penelitian 28
3.2. Variabel Penelitian 28
3.2.1. Variabel Bebas 28
3.2.2. Variabel Terikat 28
3.2.3. Variabel Kontrol 28
3.3. Alat dan Bahan 28
3.3.1. Alat 28
3.3.2. Bahan 29
3.4. Prosedur Penelitian 29
3.4.1. Preparasi Katalis Fe^{+3}–zeolit beta dan Zr^{+4}–zeolit beta 29
3.4.2. Reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena dengan anhidrida asetat 30
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN **32**
4.1. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Zeolit Beta 32
4.1.1. Karakterisasi Katalis dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) 33
4.1.2. Karakterisasi Katalis dengan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Xray Spectroscopy (SEM-EDX). 36
4.1.3. Karakterisasi Katalis Zr^{4+}-Zeolit Beta Menggunakan XRF (X-Ray Fluorescence) 41
4.1.4. Karakterisasi Keasaman Katalis Metode Piridin-FTIR 42
4.2. Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena 45
4.2.1. Analisis FTIR Hasil Reaksi Asetilasi Variasi Katalis 48
4.2.2. Analisis HPLC Hasil Reaksi Asetilasi Variasi Katalis 50
4.2.3. Analisis HPLC Hasil Reaksi Asetilasi Variasi temperatur dan Waktu 54
BAB V. PENUTUP **59**
5.1. Simpulan 59
5.2. Saran 60
DAFTAR PUSTAKA **61**
LAMPIRAN **64**

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR TABEL

Hal.

Tabel 2. 1 Karakteristik 1,3-Dihidroksibenzena (senyawa reaktan) 9
Tabel 2. 2 Karakteristik 2,4-Dihidroksiasetofenon 14
Tabel 2. 3 Karakteristik Zirkonium 18
Tabel 4. 1 Komposisi unsur hasil EDX dalam H-zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta, dan Zr^{4+}-zeolit beta 39
Tabel 4. 2 Efektivitas penukaran ion pada katalis zeolite beta 41
Tabel 4. 3 Data XRF zirkonium dalam H-zeolit beta dan Zr^{4+}-zeolit beta 42
Tabel 4. 4 Aktivitas dan selektivitas katalis pada temperatur 120°C selama 4 jam. 52

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR GAMBAR

Hal.

Gambar 2. 1 Struktur kimia senyawa 1,3-dihidroksibenzena 9
Gambar 2. 2 Reaksi asilasi 1,3-dihidroksibenzena dengan anhidrida asetat.....11
Gambar 2. 3 Struktur kimia senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon 13
Gambar 2. 4 Struktur pori zeolit beta (Tamer, 2006) 21
Gambar 2. 5 Susunan Saluran struktur pori Zeolit Beta (Bárcia *et al.*, 2005) 21
Gambar 2. 6 Modifikasi H-zeolit dengan penukaran ion M^+ (Rianto *et al.*, 2012)....25
Gambar 2. 7 Mekanisme reaksi asetilasi anisol terkatalisis zeolit beta usulan pertama (Bonati *et al.*, 2007).....26
Gambar 2. 8 Mekanisme reaksi asetilasi anisol terkatalisis zeolit beta usulan kedua (Bonati *et al.*, 2007). M = H^+ atau kation 27
Gambar 4. 1 Katalis zeolit beta hasil preparasi 33
Gambar 4. 2 Spektra XRD katalis zeolit beta 34
Gambar 4. 3 Hasil morfologi SEM perbesaran 15.000 dari: (a) H–zeolit beta (b) Fe^{3+}–zeolit beta (c) Zr^{4+}–zeolit beta 37
Gambar 4. 4 Spektra FT-IR keasaman katalis H^+–zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta, dan Zr^{4+}–zeolit beta.....42
Gambar 4. 5 Usulan adsorpsi piridin oleh struktur kristalin silika-alumina secara (a) asam Bronsted (b) asam Lewis (Poh *et al.,* 2006). 44
Gambar 4. 6 Grafik keasaman katalis metode adsorpsi piridin.....45
Gambar 4. 7 Hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis (a) Zr^{4+}–zeolit beta, (b) $ZrCl_4$, (c) H–zeolit beta, (d) Fe^{3+}–zeolit beta, (e) $FeCl_3$.....46
Gambar 4. 8 Reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena.....47
Gambar 4. 9 Reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis zeolit beta membentuk produk 2,4-dihidroksiasetofenon berdasarkan mekanisme Bonati *et al*, (2007).....48
Gambar 4. 10 Spektra IR 1,3-dihidroksibenzena dan produk 49
Gambar 4. 11 Hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena variasi waktu dan temperatur dengan katalis Zr^{4+}–zeolit beta. 55
Gambar 4. 12 Aktivitas dan selektivitas asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis Zr^{4+}–zeolit beta pada temperatur 80°C. 56
Gambar 4. 13 Aktivitas dan selektivitas asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis Zr^{4+}–zeolit beta pada temperatur 120°C. 57
Gambar 4. 14 Aktivitas dan selektivitas asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis Zr^{4+}–zeolit beta pada temperatur 160°C. 58

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Skema kerja Penelitian 64
Lampiran 2. Dokumentasi Penelitian 67
Lampiran 3. Hasil XRD Katalis Zeolit beta 69
Lampiran 4. Hasil SEM-EDX Katalis Zeolit Beta 83
Lampiran 5. Penghitungan Efektivitas Pertukaran ion 86
Lampiran 6. Spektra XRF zeolit beta dan zeolit beta termodifikasi 88
Lampiran 7. Spektra FT-IR Uji Keasaman 90
Lampiran 8. Spektra FT-IR produk asetilasi 93
Lampiran 9. Kromatogram HPLC produk asetilasi variasi katalis 109
Lampiran 10. Kromatogram HPLC produk asetilasi variasi temperatur-waktu 117
Lampiran 11. Analisis Perhitungan Aktivitas dan Selektivitas 125

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Senyawa keton aromatik merupakan zat antara yang bermanfaat dalam sintesis berbagai senyawa industri kimia seperti obat-obatan, pestisida, tekstil, penyedap rasa, parfum, tabir surya dan pewarna (Hepworth *et al.*, 2002). Derivat senyawa aromatik keton memiliki nilai ekonomis yang tinggi disertai peningkatan kebutuhan pada sektor industri setiap tahunnya. Banyaknya pemanfaatan senyawa turunan aromatik keton dalam industri kimia akan mendorong peningkatan kebutuhan senyawa ini, serta perkembangan proses-proses metode optimalnya.

Secara tradisional, metode yang digunakan untuk preparasi senyawa aromatik keton adalah asilasi aromatik dengan turunan asam karboksilat teraktivasi seperti halida asam dan anhidrida karboksilat dalam larutan asam Lewis. Aktivasi anhidrida karboksilat sebagai agen pengasilasi dalam reaksi asilasi aromatik membutuhkan dua molar ekivalen asam Lewis. Ekivalen molar pertama dikoordinasikan dengan gugus asil yang terbentuk dan ekivalen molar kedua dikoordinasikan dengan asam karboksilat yang terbentuk (Gauthier *et al.*, 2006).

Berdasarkan penelitian Ito *et al.* (2012), beberapa derivat senyawa aromatik keton dapat diperoleh dari bahan alam. Senyawa aromatik keton bahan alam merupakan metabolit sekunder yang memiliki struktur kompleks dan dalam persentase jumlah yang sedikit, sehingga memerlukan bahan alam dalam jumlah

besar untuk mengekstraknya dan sulit diperoleh dalam keadaan murni. Kebutuhan senyawa aromatik keton dalam industri kimia dan farmasi dapat dipenuhi melalui cara sintesis senyawa aromatik keton dari bahan awal yang mudah diperoleh.

Asilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena (resorsinol) dengan agen pengasilasi anhidrida asetat telah dipelajari Gill *et al.* (2011), untuk mensintesis 2,4-dihidroksiasetofenon dengan katalis homogen asam Lewis $AlCl_3$. Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon disintesis sebagai senyawa intermediet dalam sintesis suatu senyawa benzopiran yang berperan penting dibidang farmasi. Proses tersebut memerlukan katalis dalam jumlah berlebihan dan harus dilakukan pemisahan komponen larutan pada tahap akhir proses.

Katalis homogen melarut sempurna dengan reaktan ataupun produk, sehingga penggunaan katalis homogen menghasilkan produk yang sulit dipisahkan setelah reaksi selesai. Penggunaan katalis homogen kurang disukai untuk proses-proses yang dilakukan dalam skala industri karena faktor kendala pemisahan dan regenerasi. Proses-proses industri saat ini telah melakukan pengembangan peralihan penggunaan katalis homogen ke penggunaan katalis heterogen.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Pemakaian padatan katalis untuk mengkatalisis suatu reaksi kimia heterogen semakin meluas (Utomo *et al.*, 2007). Katalis heterogen menjadi pilihan karena katalis heterogen yang spesifik dilaporkan memberikan kemudahan pemisahan produk dan katalis dapat digunakan berulang kali karena mudah diregenerasi sehingga lebih ramah lingkungan (Trisunaryanti *et al.,* 2005). Katalis padat berbasis mineral silika-alumina seperti zeolit banyak dilaporkan berpotensi

sebagai katalis heterogen untuk pengganti asam lewis pada reaksi alkilasi dan asetilasi Friedel-Craft.

Keasaman zeolit dapat ditingkatkan dengan cara modifikasi melalui pengembanan logam-logam transisi yang memiliki orbital *d* belum terisi penuh. Logam transisi akan mensubstitusi ion hidrogen pada permukaan zeolit. Pengembanan logam-logam tersebut pada zeolit akan mendistribusikannya secara merata pada permukaan zeolit, sehingga menambah luas permukaan spesifik sistem katalis secara keseluruhan (Trisunaryanti *et al.,* 2005).

Padró *et al.* (2011), telah meneliti peggunaan katalis asam Lewis zeolit (ZSM5 dan NaY) dan zeolit termodifikasi penukaran ion Zn^{2+} (Zn^{2+}-ZSM5 dan Zn^{2+}-NaY) untuk reaksi asetilasi fenol pada fase gas. Pertukaran ion Na^{+} dengan Zn^{2+} meningkatkan densitas dan kekuatan situs asam Lewis pada zeolit Y. Penambahan ion Zn^{2+} pada zeolit ZSM5 meningkatkan kerapatan situs asam Lewis, tetapi mengurangi beberapa situs proton induk zeolit ZSM5. Hasil reaksi asetilasi fenol pada fase gas yang telah dipelajari oleh Padró *et al.,* (2011) menghasilkan produk fenilasetat, *p*-hidroksiasetofenon dan *o*-hidroksiasetofenon. Produk utama yang dihasilkan dari reaksi tersebut adalah *o*-hidroksiasetofenon diikuti fenilasetat. Modifikasi struktur zeolit dengan ion Zn^{2+} meningkatkan rendemen *o*-hidroksiasetofenon diikuiti fenilasetat dan *p*-hidroksiasetofenon.

Penukaran kation pada zeolit NaY dan ZSM5 dengan ion Zn^{+2} merubah kerapatan dan kekuatan situs asam di bagian permukaan tetapi tidak merubah secara substansial luas permukaan dan kristalinitas dari zeolit yang diteliti. Penukaran Na^{+} dengan Zn^{2+} meningkatkan kepadatan dan kekuatan asam Lewis

dibanding zeolit induk NaY. Hal ini karena ion Zn^{2+} memiliki orbital *d* kosong yang dapat berperan sebagai penerima pasangan elektron bebas sehingga mempengaruhi keasaman Lewis dari zeolit. Penukaran ion dengan Zn^{2+} meningkatkan jumlah situs asam Lewis dan mengurangi situs protonik. Rasio situs asam Lewis/Brønsted pada zeolit Zn^{2+}-ZSM5 meningkat dengan semakin banyaknya ion Zn^{2+} dalam zeolit (Padró *et al.,*2011).

Reaksi asetilasi menggunakan katalis zeolit termodifikasi telah dilaporkan oleh Cahyono *et al.* (2014), dalam reaksi siklisasi-asetilasi senyawa bahan alam sitronelal. Reaksi siklisasi-asetilasi senyawa sitronelal tersebut menggunakan zeolit jenis zeolit alam termodifikasi ion Fe^{3+} yang dibandingkan dengan modifikasi ion Zn^{2+}. Berdasarkan penelitian Cahyono *et al.* (2014), modifikasi suatu padatan berpori seperti zeolit dengan penyisipan ion logam tertentu memungkinkan perubahan karakteristik aktivitas dan selektivitas yang bisa memberikan efek spesifik pada suatu reaksi organik tertentu yang ingin dipelajari. Aktivitas dan selektivitas yang spesifik dari modifikasi suatu padatan zeolit menarik untuk dipelajari pengaruhnya pada suatu reaksi organik, dalam hal peningkatan hasil dari proses-proses sintesis suatu produk dalam pengembangan industri.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Peran katalis pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena adalah untuk menurunkan energi aktivasi yang dapat mempercepat reaksi. Katalis zeolit-beta termodifikasi diduga kuat dapat meningkatkan selektivitas dan aktivitas reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena menjadi 2,4-dihidroksiasetofenon. Ion logam seperti Fe^{3+} dan Zr^{4+} dapat mensubstitusi ion H^{+} yang terdapat pada zeolit-beta

sehingga akan meningkatkan situs asam Lewis dan menurunkan situs asam Brønsted pada katalis (Lu *et al.*, 2013). Situs asam lewis berperan penting dalam selektivitas dan aktivitas pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena menjadi 2,4-dihidroksiasetofenon. Semakin banyak situs asam Lewis pada katalis maka aktivitas dan selektivitas katalis juga semakin tinggi.

Karakteristik, stabilitas dan keasaman permukaan material katalis merupakan hal penting dalam mekanisme reaksi asetilasi. Modifikasi material katalis oleh logam atau oksida logam sangat dimungkinkan untuk meningkatkan aktivitas dan selektivitas dalam reaksi. Hal ini mendorong pengembangan katalis heterogen guna mendukung pengembangan industri kimia dan farmasi pada aspek ekonomi dan lingkungan. Salah satu kajian menarik dalam hal ini adalah penggunaan katalis zeolit sintetik yaitu zeolit-beta yang dimodifikasi dengan ion logam untuk dibandingkan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena yang masing-masing terkatalisis Fe^{3+}-zeolit beta dan Zr^{4+}-zeolit beta menjadi produk yang diharapkan yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon. Pembandingan dilakukan guna mengetahui pengaruh yang diberikan katalis terhadap produk yang dihasilkan. Pembandingan katalis yang dipakai adalah $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H-zeolit beta, Fe^{3+}-zeolit beta dan Zr^{4+}-zeolit.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan dari uraian latar belakang diatas dapat dirumuskan masalah sebagai berikut :

a. Bagaimanakah karakteristik katalis H-zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta yang akan digunakan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena?

b. Bagaimanakah aktivitas dan selektivitas katalis $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H-zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena dalam kondisi waktu dan temperatur yang sama?

c. Bagaimanakah pengaruh temperatur dan waktu reaksi terhadap aktivitas dan selektivitas asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis varian katalis yang aktif dan selektif produk 2,4-dihidroksiasetofenon?

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah diatas dapat dipaparkan tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

a. Mengetahui karakteristik katalis H–zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta.

b. Mengetahui aktivitas dan selektivitas dari katalis $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H-zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena dalam kondisi waktu dan temperatur yang sama.

c. Mengetahui pengaruh temperatur dan waktu reaksi terhadap aktivitas dan selektivitas asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis varian katalis yang aktif dan selektif produk 2,4-dihidroksiasetofenon.

1.4. Manfaat

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memperoleh pengetahuan tentang perbandingan aktivitas dan selektivitas dari reaksi asetilasi 1,3-

dihidroksibenzena dengan katalis $FeCl_3$, $ZrCl_4$, H–zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta. Kemudian mengetahui karakteristik varian katalis yang aktif dan selektif produk 2,4-dihidroksiasetofenon dalam mengkatalisis reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena terhadap variasi temperatur dan waktu reaksi.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB II

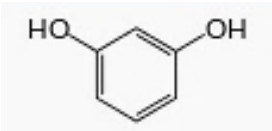
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Senyawa 1,3-Dihidroksibenzena

1,3-Dihidroksibenzena merupakan senyawa yang digunakan dalam obat oles, zat warna, dan antiseptik. Sebagai obat oles 1,3-dihidroksibenzena digunakan untuk mengobati jerawat dan eksim. Selain digunakan sebagai obat jerawat dan eskim, 1,3-dihidroksibenzena digunakan untuk membuat eosin, zat warna merah perekat resin.

1,3-Dihidroksibenzena adalah suatu fenol kristalin yang tidak berwarna dengan rumus kimia $C_6H_6O_2$. 1,3-Dihidroksibenzena memiliki nama dagang resorsinol. 1,3-Dihidroksibenzena memiliki struktur yang unik karena memiliki 2 gugus hidroksi yang berposisi meta. Hal ini menyebabkan senyawa 1,3-dihidroksibenzena tidak mudah disintesis dari bahan awal benzena, fenol atau senyawa monosubstitusi benzena lain yang sejenis.

Amadasi *et. al.* (2009), menyatakan dalam berkala ilmiahnya bahwa 1,3-dihidroksibenzena dapat dihasilkan dari pelelehan resin seperti galbanum dan asafoetida dengan basa kalium hidroksida. Selain disintesis dari resin, senyawa 1,3-dihidroksibenzena dapat juga diperoleh dari distilasi ekstrak tumbuhan Brazilwood. Struktur kimia senyawa 1,3-dihidroksibenzena ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2. 1 Struktur kimia senyawa 1,3-dihidroksibenzena

Senyawa turunan dari 1,3-dihidroksibenzena yaitu heksilresorsinol merupakan antiseptik umum. Senyawa ini dapat digunakan pada infeksi kulit dan bahan campuran obat sakit tenggorokan. Selain memiliki sifat antiseptik senyawa heksilresorsinol juga menunjukkan sifat anestetik dan antihelmintik. Studi dari Amadasi *et al.* (2009), menunjukkan bahwa heksilresorsinol digunakan sebagai aditif makanan yang memiliki efek aktivitas estrogenik yaitu menyerupai hormon seks wanita estrogen.

1,3-Dihidroksibenzena dengan karakteristik yang ditunjukkan Tabel 2.1 mengkristal membentuk jarum-jarum yang berwarna putih. Senyawa ini mudah larut dalam air, alkohol dan eter tetapi sukar larut dalam kloroform dan karbon disulfida. Kelarutan ini disebabkan karena 1,3-dihidroksibenzena memiliki dua gugus hidroksi yang polar, sehingga senyawa-senyawa polar pada umumnya mampu melarutkan senyawa ini dengan baik.

Tabel 2. 1 Karakteristik 1,3-Dihidroksibenzena (senyawa reaktan)

Karakteristik 1,3-Dihidroksibenzena	
Rumus molekul	$C_6H_6O_2$
Massa molekul	110.1 g/mol
Penampilan	Putih solid
Kepadatan	1.28 g/cm^3, padat
Titik lebur	110°C (230°F; 383 K)
Titik didih	277°C (531°F; 550 K)
Kelarutan dalam air	110 g/100 mL pada 20°C
Keasaman (p*K*)	9.15

Sumber: Liu *et al.*, 2011

Senyawa 1,3-dihidroksibenzena juga digunakan sebagai bahan kimia perantara untuk sintesis obat-obatan dan senyawa organik lainnya (Aryani, 2011).

Penggunaan 1,3-dihidroksibenzena berkembang sebagai sebuah template molekul dalam kimia supramolekul. Gugus-gugus OH dalam 1,3-dihidroksibenzena membentuk ikatan hidrogen dengan target molekul dan mengarahkan pada posisi yang tepat untuk bereaksi secara spesifik.

1,3-Dihidroksibenzena di laboratorium merupakan senyawa kimia yang digunakan untuk penentuan kualitatif gula ketosa dalam uji Seliwanoff. Uji ini didasarkan pada dehidrasi monosakarida ketosa menjadi furfural yang lebih cepat jika dibandingkan dengan dehidrasi monosakarida aldosa. Hal ini dikarenakan aldosa sebelum mengalami dehidrasi harus bertransformasi menjadi ketosa. Senyawa furfural hasil dehidrasi monosakarida ketosa akan bereaksi dengan 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa kompleks berwarna merah. Uji gula ketosa selain menggunakan reagen 1,3-dihidroksibenzena menggunakan asam pendehidrasi seperti HCL atau H_2SO_4 pekat.

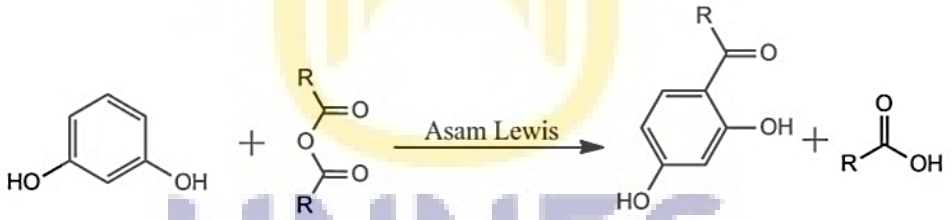
2.2. Reaksi Asilasi Friedel-Craft

Reaksi asilasi senyawa aromatik disebut juga reaksi Friedel-Crafts berdasarkan nama penemunya Charles Friedel (kebangsaan Prancis) dan James Mason Crafts (kebangsaan Amerika Serikat) yang pertama kali menemukan reaksi ini pada tahun 1877. Reaksi ini diawali dengan pembentukan elektrofilik dimana elektrofilnya ialah karbokation yang dapat terbentuk baik dengan adanya katalis asam Lewis (contohnya $AlCl_3$), maupun dengan menambahkan proton pada alkena (Gill *et al.*, 2011).

Reaksi asilasi Friedel-Crafts pada senyawa aromatik merupakan metode yang penting dalam sintesis keton aromatik. Senyawa-senyawa keton aromatik

banyak digunakan sebagai senyawa intermediet untuk sintesis pada industri farmasi, zat warna, pengharum, dan agrokimia. Asam Lewis, terutama golongan halida logam, dan beberapa asam Brønsted, seperti asam fosfat dan asam asetat, merupakan jenis katalis yang umum digunakan dalam reaksi alkilasi dan asilasi Friedel-Crafts (Magnus & Boris, 2010).

Kondisi reaksi asilasi yang ditunjukkan Gambar 2.2 serupa dengan alkilasi Friedel-Crafts. Reaksi ini memiliki beberapa keuntungan dari reaksi alkilasi. Efek penarikan elektron gugus karbonil pada hasil pengasilan menyebabkan hasil asilasi kurang efektif dari reaktan, oleh karena itu asilasi berganda sukar terjadi. Selain itu, dalam proses asilasi tidak terjadi penataan ulang karbokation karena ion karbonium distabilkan oleh struktur resonansi dengan muatan positif pada oksigen.



Gambar 2. 2 Reaksi asilasi 1,3-dihidroksibenzena dengan anhidrida asetat

Substitusi aromatik elektrofilik memungkinkan sintesis produk monoasilasi dari reaksi antara gugus aromatik elektrofilik dengan asil klorida/anhidrida. Hal ini karena produk asilasi bersifat pendeaktif. Jika senyawa organik memiliki gugus fenil yang belum teraktivasi bereaksi dengan asil klorida dan diberi katalis $AlCl_3$ (seperti halnya alkilasi) maka gugus asil akan terikat pada cincin. contoh yang mudah yaitu apabila benzena direaksikan dengan asetil klorida terkatalis asam Lewis, maka akan terbentuk suatu keton yakni asetofenon.

Asilasi Friedel Crafts berlangsung lebih mudah pada cincin benzena yang mengikat gugus pengaktivasi seperti gugus hidroksi.

Subtitusi elektrofilik dari turunan benzena monosubtitusi dapat menghasilkan tiga produk regioisomerik dimana di dalamnya subtituen baru ditempatkan pada posisi C-2(orto), C-3(meta), C-4(para) terhadap subtituen yang pertama. substituen pada monosubstitusi benzena dikelompokkan menjadi substituen pengarah orto, para dan kelompok substituen pengarah meta. Substituen pengarah orto-para adalah jenis substituen yang bersifat *electron withdrawing*, dimana sifat penarik elektron ini menyebabkan posisi orto/para menjadi aktif untuk substitusi kedua. Substituen pengarah meta adalah jenis substituen yang bersifat *electron donating*, dimana sifat pendorong elektron ini menyebabkan cincin menjadi terdeaktivasi sehingga setelah suatu cincin benzena disubstitusi, kereaktifan pada substituen selanjutnya akan berkurang.

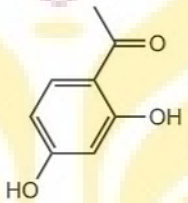
Reaksi asetilasi Friedel-Crafts merupakan salah satu dari jenis reaksi asilasi. Reaksi asetilasi lebih spesifik dalam penggunaan reagen, yakni menggunakan pereagen yang menghasilkan gugus asetil. Reagen-reagen yang umum digunakan dalam reaksi asetilasi Friedel-Crafts yaitu asetil klorida, anhidrida asetat, dan asam asetat (Copper, 1995).

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2.3. Senyawa 2,4-Dihidroksiasetofenon

2,4-Dihidroksiasetofenon dengan struktur yang ditunjukkan Gambar 2.3 merupakan senyawa intermediet yang digunakan sebagai bahan sintesis berbagai produk yang bermanfaat dalam bidang industri dan farmasi. Sebagai senyawa intermediet, 2,4-dihidroksiasetofenon memiliki dua gugus hidroksi dan satu gugus

etoksi yang terikat pada cincin benzena. Gugus hidroksi dalam 2,4-dihidroksiasetofenon memiliki sifat asam. Sifat asam membuat senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dapat direaksikan dengan basa membentuk garam dan juga sebagai reaksi esterifikasi. Gugus etoksi dalam 2,4-dihidroksiasetofenon dapat dimanfaatkan sebagai bahan reaksi kondensasi aldol (Gill *et al.*, 2011). Adanya gugus hidroksi dan gugus etoksi membuat senyawa ini mampu diinovasikan dalam berbagai reaksi untuk sintesis produk tertentu yang spesifik.



Gambar 2. 3 Struktur kimia senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon

Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dengan karakteristik yang ditunjukkan Tabel 2.2 dapat disintesis dari bahan awal 1,3-dihidroksibenzena dengan anhidrida asetat secara asilasi Friedel-Craft (Gill *et al.*, 2011). Berdasarkan sifat penarik elektron gugus hidroksi dari senyawa 1,3-dihidroksibenzena, gugus aseto yang akan masuk dari anhidrida asetat akan menuju ke posisi orto atau para pada cincin benzena dari letak gugus hidroksi menempel. Letak dua gugus hidroksi pada senyawa 1,3-dihidroksibenzena diposisi meta akan saling menguatkan satu sama lain membentuk produk asetilasi tunggal dengan posisi orto dari salah satu gugus hidroksi dan posisi para dari gugus hidroksi yang kedua, sehingga membentuk produk 2,4-dihidroksiasetofenon.

Tabel 2. 2 Karakteristik 2,4-Dihidroksiasetofenon

Karakteristik 2,4-Dihidroksiasetofenon	
Rumus molekul	$C_8H_8O_3$
Massa molekul	152.15 g/mol
Penampilan	Serbuk coklat-kemerahan
Kelarutan dalam air	Sedikit larut
Titik lebur	142-143°C
Titik didih	336°C
Kerapatan	1.18 g/cm3 (141°C)
Keasaman (*p*Ka)	7.95

Sumber: Gill *et al.*, 2011

Perkembangan sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon secara umum mula-mula mengacu dari prosedur Gill *et al,* (2011). Sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon dari prosedur Copper menggunakan bahan 1,3-dihidroksibenzena (resorsinol) dan asam asetat glasial dengan katalis zink klorida anhidrat. Copper mereaksikan reaktan tersebut pada penangas pasir dengan temperatur mencapai 152°C selama 20 menit. Hasil 2,4-dihidroksiasetofenon yang diperoleh dari prosedur tersebut adalah padatan kecoklatan yang melebur pada 142–144°C sebesar 61–65%. Selain menggunakan asam asetat sebagai reaktan dan zink klorida sebagai katalis, dapat digunakan agen pengasilasi lain seperti anhidrida asetat terkatalis aluminium klorida dan asetil klorida terkatalis boron trifluorida. Variasi antara agen pengasilasi dan katalis-katalis tersebut juga telah diteliti sebelumnya dan diketahui dapat menghasilkan produk yang berupa 2,4-dihidroksiasetofenon.

2.4. Katalis

Katalis adalah suatu zat yang dapat meningkatkan laju reaksi dan setelah reaksi selesai, terbentuk kembali dalam kondisi tetap. Katalis ikut terlibat dalam reaksi memberikan mekanisme baru dengan energi pengaktifan yang lebih rendah dibanding reaksi tanpa katalis (Trisunaryanti *et al.,* 2005).

Berdasarkan perbedaan fase antara katalis dan reaktan, katalis dibedakan ke dalam dua golongan, yaitu : katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan, sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase berbeda (Utomo *et al.*, 2007). Persyaratan kunci dalam katalisis heterogen ialah bahwa pereaksi fase gas atau larutan diadsorpsi kepermukaan katalis. Tahapan reaksi pada sistem katalis heterogen, yaitu :

1. Transport reaktan ke permukaan katalis.
2. Interaksi reaktan dengan katalis, dimana terjadi pelemahan ikatan dari molekul yang teradsorbsi.
3. Reaksi molekul reaktan yang teradsobsi dengan membentuk senyawa intermediet dan menghasilkan produk.
4. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
5. Transport produk menjauhi katalis.

Katalis dapat dinilai baik-buruknya berdasarkan pada beberapa parameter sebagai berikut:

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat salah satu reaksi diantara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

4. Hasil (yield), yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang terkonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

Adapun kinerja katalis heterogen dapat diukur dengan rumusan sebagai berikut (Cahyono *et al.*, 2014):

a. Aktivitas (A), yaitu kemampuan katalis untuk merubah reaktan menjadi produk yang diinginkan. dapat dihitung melalui persamaan 1.

$$\mathrm{A}(mol\%) = \frac{mol\ hasil\ reaksi\ keseluruhan}{mol\ pereaksi + mol\ hasil\ reaksi\ keseluruhan} \mathrm{x}100\% \qquad (1)$$

b. Selektivitas (S), yaitu kemampuan katalis untuk mempercepat reaksi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin yang dirumuskan pada persamaan 2.

$$\mathrm{S}\ (mol\%) = \frac{mol\ produk\ tertentu\ yang\ dihasilkan}{mol\ hasil\ reaksi\ keseluruhan} \mathrm{x}100\% \qquad (2)$$

2.5. Besi

Besi merupakan salah satu unsur logam transisi golongan VIII B yang mudah ditempa, mudah dibentuk, berwarna putih perak, dan mudah dimagnetisasi pada suhu normal. Logam besi mempunyai massa atom 55,847 sma, nomor atom 26, jari-jari atom 1,26 Å, titik lebur 1808 K, dan titik didih 3023 K. Besi dalam bentuk senyawa mempunyai bilangan oksidasi 2^+ dan 3^+ (Holleman & Wiberg, 2001).

Besi(III) klorida adalah suatu senyawa kimia yang merupakan komoditas skala industri, dengan rumus kimia $FeCl_3$. Senyawa ini umum digunakan dalam

pengolahan limbah, produksi air minum maupun sebagai katalis, baik di industri maupun di laboratorium. Warna dari kristal besi(III) klorida tergantung pada sudut pandangnya: dari cahaya pantulan ia berwarna hijau tua, tapi dari cahaya pancaran ia berwarna ungu-merah. Bila dilarutkan dalam air, besi(III) klorida mengalami hidrolisis yang merupakan reaksi eksotermis (menghasilkan panas). Hidrolisis ini menghasilkan larutan coklat, bersifat asam, dan korosif. Anhidrat dari besi(III) klorida adalah asam Lewis yang cukup kuat, dan digunakan sebagai katalis dalam sintesis organik seperti pada katalis reaksi asilasi Friedl-Craft. Besi(III) klorida memiliki titik lebur yang relatif rendah dan mendidih pada 315°C. Uapnya merupakan dimer Fe_2Cl_6, yang pada suhu yang semakin tinggi lebih cenderung terurai menjadi monomer $FeCl_3$ (Holleman & Wiberg, 2001).

2.6. Zirkonium

Zirkonium termasuk golongan IVB yang merupakan golongan dalam unsur transisi yaitu unsur yang konfigurasi elektronnya diakhiri oleh sub kulit *d*. Zirkonium dengan nomor atom 40 dalam SPU masuk dalam golongan IVB dan mempunyai orbital 4*d* yang belum penuh. Zirkonium yang demikian ini dapat dijadikan sebagai katalis. Hal ini berhubungan dengan belum penuhnya pengisian elektron pada orbital *d*.

Keadaan inilah yang menentukan sifat-sifat zirkonium, termasuk peranannya dalam reaksi katalitik. Oleh karena itu logam zirkonium mudah membentuk ikatan kovalen koordinat dengan keasaman Lewis yang tinggi sehingga pembentukan zat antara pada permukaan katalis menjadi lebih mudah. Logam Zirkonium sangat keras dan merupakan konduktor yang mempunyai titik

didih dan titik cair yang tinggi. Zirkonium merupakan logam yang mempunyai ketahanan korosi yang besar, baik terhadap asam maupun basa, pada berbagai temperatur, dan konsentrasi. Selain itu logam zirkonium juga mempunyai titik lebur yang tinggi dan mempunyai sifat mudah dibentuk sehingga kegunaannya dalam industri sangat bervariasi.

Zirkonium dengan karakteristik yang ditunjukkan Tabel 2.3 banyak digunakan dalam proses katalitik sebagai pendukung, dan juga sebagai promotor. Jari-jari zirkonium relatif besar sehingga sifatnya lebih tahan terhadap reduksi. Zirkonium mempunyai titik leleh yang tinggi (2700°C) sehingga membuatnya lebih stabil terhadap panas tinggi.

Zirkonium(IV) klorida adalah kristal tak bewarna (tersublimasi di atas 331°C). Zirkonium berkoordinasi oktahedral dan membentuk jembatan rantai zig zag melalui jembatan klorin. Senyawa ini bersifat higroskopik dan larut dalam air, etanol, dan sebagainya. $ZrCl_4$ digunakan sebagai katalis Friedel-Crafts dan komponen katalis polimerisasi olefin (Poernomo, 2012).

Tabel 2. 3 Karakteristik Zirkonium

Karakteristik	$_{40}Zr$
Kelimpahan/ppm (dalam kerak bumi)	220
Densitas/gcm^{-3}	6,52
Titik leleh/°C	2700
Titik didih/°C	4200
Jari-jari atomik/pm	160
Jari-jari ionik/pm	72
Potensial reduksi:E°/V	-1,43
Konfigurasi electron	$[_{36}Kr]\ 4d^2\ 5s^2$
Elektronegatifitas	1,4

Sumber: Poernomo, 2012

2.7. Zeolit

Zeolit merupakan senyawa aluminosilikat yang mempunyai mikropori. Kerangka penyusun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Struktur tetrahedral pada kerangka penyusun zeolit saling berhubungan pada sudut tetrahedral yang ditempati atom oksigen. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal, bentuk pori dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, zeolit tersusun berdasarkan struktur tetrahedral TO_4, dimana T adalah atom aluminium atau atom silikon.

Zeolit didefinisikan sebagai silica-alumunium hidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi. Zeolit terbentuk oleh alumina (AlO_4^{5-}) dan silika (SiO_4^{4-}) dengan pori didalam yang terisi ion-ion logam, biasanya logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Handoko, 2009).

Secara umum zeolit dapat dibagi menjadi dua macam yaitu zeolit alam dan zeolit sintetik dan mempunyai sifat-sifat yang berbeda.

2.7.1. Zeolit alam

Zeolit terbentuk di alam oleh reaksi kimia yang terjadi antara vulkanik silika dan air garam. Reaksi alami ini terjadi pada temperatur 27°C hingga 55°C, dan terjadi perubahan pH dari 9-10. Menurut Tamer (2006), untuk menyelesaikan reaksi pembentukan zeolit alam membutuhkan waktu 50-50000 tahun.

Zeolit alam jarang diperoleh dalam fase murni dan biasanya tercampur dengan berbagai mineral lain seperti; kuarsa, bentonit, zeolit jenis lainnya, kaca amorf dll. Dengan demikian, zeolit yang terjadi secara alami tidak banyak

digunakan dibidang komersial yang penting dimana keseragaman dan kemurnian merupakan hal yang utama untuk kualitas zeolit.

2.7.2. Zeolit beta

Zeolit sintetis dapat diproduksi dengan cara hidrotermal dan kebanyakan diproduksi dibawah kondisi tidak setimbang, akibatnya zeolit yang dihasilkan merupakan bahan metastabil atau bahan mudah berubah. Tahap pertama dalam pembuatan zeolit adalah reaksi bahan dasar seperti gel atau zat padat amorf suatu hidroksida alkali dengan pH tinggi dan basa kuat dengan kondisi operasi pada suhu hidrotermal rendah. Zeolit sintesis mengkristal dari cairan induk superjenuh membentuk inti yang homogen, seragam dan murni (Tamer, 2006). Bagian penting dalam proses sintesis adalah preparasi dari campuran bahan yang akan disintesis. Variasi pada salah satu proses parameter merubah sifat produk, lebih lanjut dapat mengubah produk. Faktor-faktor yang mempengaruhi sintesis zeolit adalah komposisi dan homogenitas campuran bahan sintesis, sifat kimia reaktan, temperatur dan waktu kristalisasi, jenis kristal pemancing dan pH sistem.

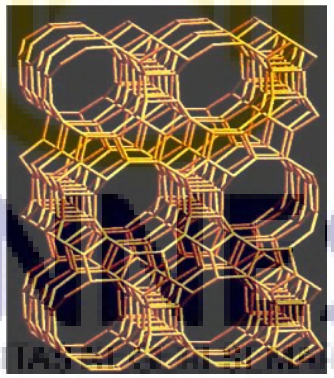
Salah satu jenis zeolit sintetis adalah Zeolit beta. Zeolit beta mempunyai silika tinggi, pori besar, dan kristal aluminosilikat. Zeolit beta dapat disintesis secara hidrotermal dari campuran reaksi yang mengandung silikon, aluminium dan natrium oksida dan tetraetilamonium hidroksida pada suhu sekitar 75°C-200°C (Tamer, 2006).

Struktur dari zeolit beta yang ditunjukkan Gambar 2.4 dan 2.5 baru ditentukan akhir-akhir ini karena strukturnya yang sangat kompleks. Zeolit beta terdiri dari 2 struktur yang tumbuh secara berbeda disebut dengan polimorf A dan

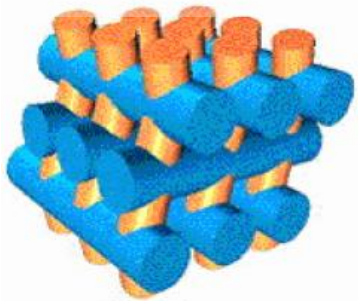
UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

B. Polimorf tersebut tumbuh sebagai lapisan 2 dimensi dan lapisan 2 dimensi ini berubah secara acak menyesuaikan polimorf penyusunnya. Kedua polimorf zeolit beta mempunyai jaringan 3 dimensi dari poros 12 cincin. Pertumbuhan dari polimorf tidak berpengaruh besar terhadap struktur pori-pori dua dimensinya. Pada arah pertumbuhan polimorf tertentu, poros zeolit beta menjadi berliku-liku tapi tidak merintangi (Bhatia, 1990).

Berdasarkan rasio Si/Al yang tinggi, kekuatan asam zeolit beta menjadi relatif tinggi dan biasanya lebih disukai sebagai katalis daripada tipe zeolit lain untuk reaksi konversi hidrokarbon. Tingginya rasio Si/Al membuat zeolit beta bersifat hidrofobik dan memiliki kestabilan termal yang tinggi. Kestabilan termal zeolit beta menjadikannya bahan yang tepat untuk reaksi katalisis pada temperatur yang relatif tinggi.



Gambar 2. 4 Struktur pori zeolit beta (Tamer, 2006)



Gambar 2. 5 Susunan Saluran struktur pori Zeolit Beta (Bárcia *et al.*, 2005)

2.8. Zeolit Sebagai Katalis

Kemampuan zeolit sebagai katalis berkaitan dengan tersedianya situs-situs aktif dalam saluran pori zeolit. Situs-situs aktif tersebut terbentuk karena adanya gugus fungsi asam tipe Brønsted maupun Lewis. Perbandingan kedua jenis asam ini tergantung pada proses aktivasi zeolit dan kondisi reaksi. Situs-situs aktif yang bersifat asam ini selanjutnya dapat mengikat molekul-molekul basa secara kimiawi.

Zeolit memiliki karakteristik pori dan saluran. Gabungan dari karakteristik pori dan saluran pada zeolit menjadikan zeolit memiliki sifat selektif. Aktivitas zeolit sebagai katalis diperoleh dari situs asam yang dilokasikan didalam pori-pori kristal dan reaksi katalitik zeolit berlangsung didalam pori-porinya. Oleh karena itu, sifat zeolit yang penting sebagai katalis adalah ukuran pori-pori dan keasamannya. Aktivitas asam dari zeolit bergantung dengan adanya ion bervalensi 3 seperti Al^{3+} dalam kerangka zeolit. Pusat aktif dari katalis zeolit adalah keasaman gugus hidroksil yang telah diasosiasikan dengan atom Al pada tetrahedral (Tamer, 2006).

Menurut Tamer (2006), keunggulan sifat katalitik zeolit ditentukan oleh tiga faktor yaitu :

a. Seluruh kristal yang sangat teratur, ukuran pori yang seragam mengakibatkan hanya molekul reaktan dengan ukuran lebih kecil dari ukuran tertentu dapat bereaksi.
b. Dengan adanya gugus hidroksil yang sangat asam maka dapat memulai reaksi karbonium.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

c. Dengan adanya medan elektromagnetik yang sangat besar disekitar kation dapat mengiduksi reaktivitas molekul reaktan, sehingga aktivitas katalitiknya sangat ditentukan oleh sifat kation, yang dapat juga mempengaruhi keasaman dari gugus hidroksil.

Zeolit mempunyai tiga tipe katalis selektif, bentuk :

a. Katalis selektif reaktan

   Hanya molekul (rekatan) dengan ukuran tertentu yang dapat masuk kedalam pori dan akan bereaksi didalam pori.

b. Katalis selektif produk

   Hanya produk yang berukuran tertentu yang dapat meninggalkan situs aktif dan berdifusi melewati saluran dan keluar sebagai produk.

c. Katalis selektif keadaan selektif

   Reaksi terjadi melibatkan keadaan transisi dengan dimensi yang terbatasi oleh ukuran pori.

Peran zeolit sebagai katalis sintesis senyawa organik merupakan hal yang masih dikembangkan oleh para peneliti. Zeolit sebagai katalis menggantikan peran katalis konvensional yang kurang ramah lingkungan dan memerlukan biaya perawatan alat yang tinggi. Zeolit cocok menggantikan katalis jenis asam Lewis yang korosif dan memerlukan biaya pengolahan limbah yang tinggi.

Gauthier *et al.* (2006), telah mensintesis zeolit beta secara proses hidrotermal dan memanfaatkannya sebagai katalis pada reaksi asilasi Friedel-Craft. Asilasi anisol dengan anhidrida asetat dapat ditingkatkan dengan zeolit beta. Berdasarkan penelitian Gauthier *et al.* (2006), dapat diketahui bahwa zeolit

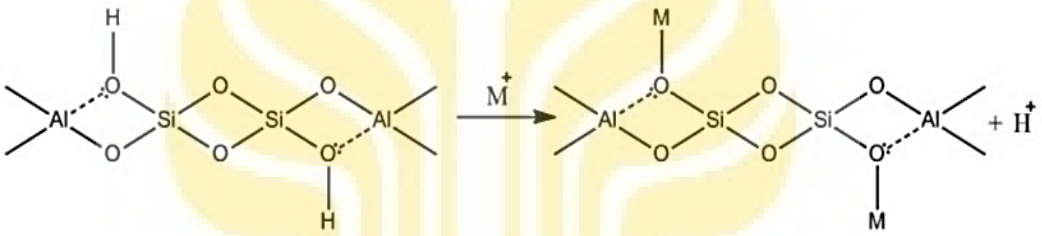
merupakan material yang dapat menggantikan peran katalis konvensional asam Lewis untuk reaksi Friedel-Craft seperti $AlCl_3$, $FeCl_3$ dan $ZnCl_2$. Penelitian mereka juga berupaya mengetahui pengaruh kemampuan katalis zeolit beta yang diregenerasi. Bentuk makroskopik zeolit membuat pemulihan katalis zeolit beta dan pembersihannya lebih mudah dibandingkan dengan bahan katalis homogen.

Prochazkova *et al.* (2012), telah meneliti kemampuan katalis beberapa jenis zeolit pada reaksi asilasi *p*-xilena menggunakan agen pengasilasi berupa heksanoil klorida, anhidrida propionat dan anhidrida isobutirat. Berdasarkan penelitian mereka diketahui bahwa zeolit dapat mengkatalis reaksi asilasi senyawa *p*-xilena dengan baik. Katalis zeolit beta dan zeolit USY merupakan jenis katalis zeolit yang mengkonversi reaktan menjadi produk dengan *yield* paling tinggi. Hal yang dimungkinkan mendasari konversi tersebut adalah ukuran pori dari zeolit yang digunakan. Semakin besar ukuran pori zeolit, semakin baik kemampuan konversinya. Selain pengaruh ukuran pori, semakin tinggi rasio Si/Al dari zeolit, maka peran zeolit dalam katalisis reaksi asetilasi akan semakin baik.

Pengubahan susunan, ukuran pori dan struktur zeolit sebagai katalis dalam suatu reaksi kimia merupakan hal baru dan membuka peluang untuk dikembangkan. Modifikasi struktur zeolit menawarkan pengembangan zeolit sebagai material dengan sifat kimia baru yang diharapkan merupakan paduan sifat penyusunnya sehingga menarik untuk dipelajari. Zeolit yang dimodifikasi oleh logam atau oksida logam sangat dimungkinkan untuk meningkatkan aktivitas dan selektivitas dalam mengkatalisis suatu reaksi.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Menurut Rianto *et al.* (2012), modifikasi zeolit dengan logam seperti yang ditunjukkan Gambar 2.6 didasarkan pada upaya memperbaiki kinerja katalis logam murni, karena memiliki stabilitas termal rendah, mudah mengalami penurunan luas permukaan dan terjadi *sintering* (penggumpalan) serta tingginya harga dan biaya pemakaian. Proses aktivasi dan modifikasi oleh logam berpengaruh terhadap sifat zeolit. Perlakuan pengembanan logam pada padatan zeolit akan menjadikan logam dalam zeolit sebagai katalis yang bersifat bifungsional.

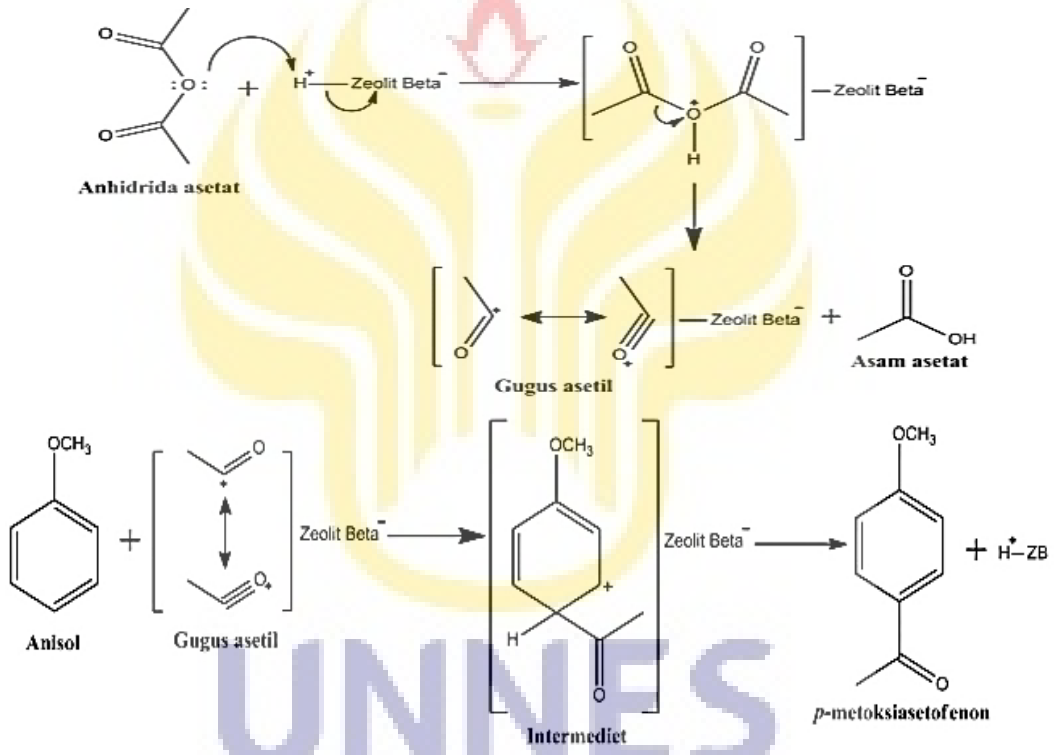


Gambar 2. 6 Modifikasi H-zeolit dengan penukaran ion M^+ (Rianto *et al.*, 2012)

Penelitian terkait reaksi asetilasi Friedel-Craft terkatalisis zeolit beta sudah pernah dipublikasikan Gauthier *et al.* (2006). Hasil yang dilaporkan berupa reaksi asetilasi anisol dengan agen pengasilasi anhidrida asetat. Berdasarkan hasil yang diperoleh bahwa aktivitas katalis H-zeolit beta relatif tinggi dengan total konversi mencapai 87% pada waktu reaksi 24 jam. Selektivitas dari senyawa aromatik keton yang diperoleh mencapai 97% berupa *p*-metoksiasetofenon.

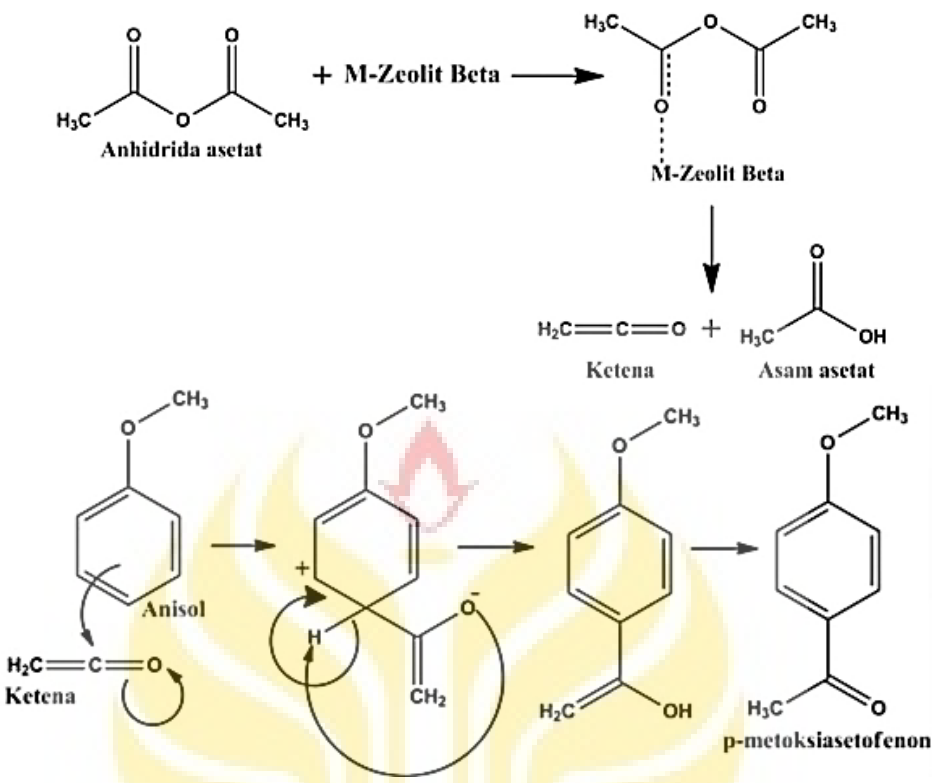
Mekanisme reaksi asetilasi senyawa aromatik terkatalisis zeolit beta telah diusulkan oleh Bonati *et al.* (2007). Ada dua mekanisme yang ditawarkan berdasarkan data eksperimen yang diperoleh. Senyawa aromatik yang yang dipelajari adalah anisol dengan agen pengasilasi anhidrida asetat tersubstitusi

deuterium. Mekanisme ini memberikan alternatif dari yang telah diusulkan Corma *et al.* (2005) dalam Bonati *et al.* (2007), mengenai peran zeolit beta sebagai katalis asam Brønsted. Mekanisme yang diusulkan Bonati *et al.* (2007) lebih kearah peran zeolit sebagai asam Lewis. Mekanisme usulan pertama yang ditunjukkan Gambar 2.7 didasarkan pada pembentukan gugus asetil oleh pengaruh kation pada zeolit beta.



Gambar 2. 7 Mekanisme reaksi asetilasi anisol terkatalisis zeolit beta usulan pertama (Bonati *et al.*, 2007).

Mekanisme pada usulan pertama meliputi adsorbsi pada permukaan padatan/pori zeolit, dekomposisi anhidrida asetat secara *insitu* menjadi gugus asetil dan asam asetat, dan reaksi gugus asetil dengan anisol menjadi *p*-metoksiasetofenon. Sedangkan untuk mekanisme kedua yang ditunjukkan Gambar 2.8 terbentuk senyawa ketena yang reaktif teridentifikasi dengan ^{1}H-NMR dan ^{13}C-NMR.



Gambar 2. 8 Mekanisme reaksi asetilasi anisol terkatalisis zeolit beta usulan kedua (Bonati *et al.*, 2007). M = H^+ atau kation

Berdasarkan usulan yang kedua, modifikasi ion pada zeolit dapat mempengaruhi jumlah ketena yang terbentuk serta peran zeolit sebagai asam Brondsted maupun asam Lewis pada reaksi yang terjadi. Senyawa ketena dan gugus asetil dari mekanisme pertama dan kedua yang teridentifikasi memberikan alternatif baru mengenai mekanisme reaksi asetilasi senyawa aromatik terkatalisis zeolit beta.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 5

PENUTUP

5.1. Simpulan

Berdasarkan permasalahan yang telah dirumuskan serta hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa:

1. Karakteristik katalis H-zeolit beta, Fe^{3+}–zeolit beta dan Zr^{4+}–zeolit beta dari segi struktur dengan pengukuran XRD terjadi penurunan kristalinitas dengan urutan H-zeolit beta > Zr^{4+}–zeolit beta > Fe^{3+}–zeolit beta karena masuknya ion mempengaruhi keseragaman struktur. Berdasarkan morfologi SEM, perbedaan yang tampak dari penukaran ion tidak terlalu signifikan sehingga penukaran ion tidak terlalu mempengaruhi struktur secara keseluruhan. Efektivitas penukaran ion Zr (7,9% substitusi massa) pada H-zeolit beta relatif lebih baik daripada Fe (1,83% substitusi massa) karena keasaman Lewis dan kestabilan penukaran ion Zr yang lebih baik dari Fe. Keasaman katalis didominasi oleh asam Lewis yang meningkat dengan urutan jumlah mmol piridin teradsorpsi per gram katalis H-zeolit beta (0,3936) < Fe^{3+}–zeolit beta (0,4216) < Zr^{4+}–zeolit beta (0,5888).
2. Aktivitas katalis yang digunakan untuk reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena pada temperatur 120°C waktu 4 jam dengan urutan H-zeolit beta (96,12%) > Zr^{4+}–zeolit beta (87,87%) > $ZrCl_4$ (62,41%) > $FeCl_3$ (53,90%) > Fe^{3+}–zeolit beta (44,01%). Selektivitas katalis untuk produk 2,4-dihidroksiasetofenon terbentuk oleh katalis Zr^{4+}-zeolit beta (3,60%) > H–zeolit beta (0,02%).

3. Reaksi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur dan semakin lama waktu, aktivitas dan selektivitas katalis untuk reaksi asetilasi semakin meningkat, dengan kondisi terbaik 160°C selama 6 jam memberikan nilai aktivitas 41,33% dan selektivitas 20,84%.

5.2. Saran

1. Pengontrolan suhu, waktu dan kondisi serta kebersihan alat pada saat melakukan reaksi asetilasi perlu dilakukan dengan cermat dan hati-hati.
2. Penelitian lanjut dengan variasi suhu dan waktu yang berbeda dapat dilakukan sehingga diketahui kondisi yang lebih optimum, karena masih ada kemungkinan peningkatan suhu dan waktu meningkatkan produk yang dihasilkan.
3. Perlu dilakukan variasi logam yang lain untuk ditukarkan ion pada katalis zeolit beta yang mampu memberi aktivitas dan selektivitas lebih baik untuk reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR PUSTAKA

Amadasi, A., A. Mozzarelli, C. Meda, A. Maggi, & P. Cozzini. 2009. Identification of xenoestrogens in food additives by an integrated in silico and in vitro approach. *Chem. Res. Toxicol. 22* (1): 52–63.

Aryani L. 2011. *Sintesis prekursor 1,3-diketon untuk 7-hidroksiflavon dari resorsinol.* Skripsi. Bogor: Institut Pertanian Bogor.

Bárcia, P. S., Silva, J. A. C. & Rodrigues, A. E. 2005. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Branched Hexane Isomers in Pellets of Beta Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79:145-163.

Bhatia, S. 1990. *Zeolite Catalyst: Principles and Applications.* Florida: CRC Press

Bonati, M.L.M., R.W. Joyner, & M. Stockenhuber. 2007. On the mechanism of aromatic acylation over zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials.* 104 (2007): 217–224.

Cahyono, E. 1996. *Reaksi Aromatisasi Asetilatif 1,8 Sineol Dari Minyak Kayu Putih Dengan Asam Lewis Dalam Anhidrida Asetat*. Tesis. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.

Cahyono, E., M. Muchalal, T. Triyono, & H. D. Pranowo. 2014. Catalytic Activities of Fe^{3+}- and Zn^{2+}-Natural Zeolite on the Direct Cyclisation-Acetylation of (R)-(+)-Citronellal. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.* 9 (2): 128-135.

Copper, S. R. 1955. Resacetophenone [Acetophenone, 2,4-dihydroxy-]. *Organic Syntheses, Coll.* (3): 761-762.

Gauthier, W., C. Pham-Huu, & M. J. Ledoux. 2006. Acylation of anisole by acetic anhydride catalysed by BETA zeolite supported on pre-shaped silicon carbide. *Catalysis Communications.* 7 (2006): 768–772.

Gill, N. S., A. Jain, & T. Taneja. 2011. The Synthesis of Benzopyran Analogues with Variation at C-2, C-4 and C-7 Positions. *Current Research in Chemistry.* (2011):1-8.

Handoko, D. S. P., Triyono, Narsito, & T. D. Wahyuningsih. 2009. Pengaruh Temperatur Terhadap Kinerja Katalis Ni/Zeolit Pada Reaksi Hidrogenasi Katalitik 1-Oktadekena. *Reaktor (12)*: 218-225.

Hepworth, J. D., D. R. Waring, & M. J. Waring. 2002. *Aromatic Chemistry*. Bristol: The Royal Society of Chemistry UK.

Holleman, A.F., & E. Wiberg. (2001). *Inorganic Chemistry*. San Diego: Academic Press. ISBN 0-12-352651-5.

Ito, T., H. Ito, M. Oyama, T. Tanaka, J. Murata, D. Darnaedi, & M. Iinuma. 2012. Novel isolation of acetophenone derivatives with spiroketal-

hexosefuranoside in Upuna borneensis. *Phytochemistry Letters* 5. (2012): 325–328

Jansen, J. C., J. C. Edward, L. Swie, H. V. Koningsvelda, & H. V. Bekkum. 1997. On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catalysis Today*. 38 (1997): 205-212.

Kinantiningsih, A. 2012. *Reaksi Siklisasi- Asetilasi Sitronelal Menjadi Isopulegil Asetat Dengaan Katalis Zr^{4+}-Zeolit Beta.* Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang.

Liu, J., C. Zhu, & Y. Ma. 2011. Densities and Viscosities of Binary Solutions of 1,3-dihidroksibenzena + Water, Ethanol, Propan-1-ol, and Butan-1-ol at T= (293.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data 2011*. (56): 2095–2099.

Lu, P., G. Yang, Y. Tanaka, & N. Tsubaki. 2013. Ethanol direct synthesis from dimethyl ether and syngas on the combination of noble metal impregnated zeolite with Cu/ZnO catalyst. *Catalysis Today*, 30: 1-5.

Magnus, R., & B. J. Nachtsheim. 2010. A review of new developments in the Friedel–Crafts alkylation – From green chemistry to asymmetric catalysis. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. (6): 1-24.

Padró, C. L., E. A. Rey, L. F. G. Peña, & C. R. Apesteguía. 2011. Activity, selectivity and stability of Zn-exchanged NaY and ZSM5 zeolites for the synthesis of o-hydroxyacetophenone by phenol acylation. *Microporous and Mesoporous Materials.* 143 (2011): 236–242.

Poernomo, H. 2012. *Informasi Umum Zirkonium*. Yogyakarta: Badan Tenaga Nuklir Nasional Pusat Teknologi Akselerator Dan Proses Bahan.

Poh, Eng Ng., Nur, H., Nazlan, M., Muhid, M., Hamdan, H. 2006. Sulphated Al-MCM-41: Mesoporous Solid Brønsted Acid Catalysts for Dibenzoylation of Biphenyl. *Catalysis Today*. (114): 257-262.

Procházková, D., L. Kurfiˇrtová, & J. Pavlatová. 2012. Acylation of p-xylene over zeolites. *Catalysis Today*. 179 (2012):78-84

Rianto, L. B., S. Amalia, & S. N. Khalifah. 2012. Pengaruh Impregnasi Logam Titanium Pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit. *Alchemy*. (2): 58-67.

Robert, K., C. Moore, D. Eichhorn & D. P. Rillema. 2007. 4-Acetylresorcinol. *Acta Cryst.* (E63): 4252-4258.

Saputri, I., E. Cahyono, & E. Kusumo. 2012. Peranan Katalis Fe^{3+}-Zeolit Beta Pada Reaksi Asetilasi Sitronelal Menjadi Isopulegil Asetat. *Indo J. Chem Sci.* 1 (2): 127-132.

Sun, Y., Z. Liu, J. Wang, L. Xiang, & L. Zhu. 2009. Separation and Purification of Baishouwubenzophenone, 4-Hydroxyacetophenone and 2,4-Dihydroxyacetophenone from Cynanchum auriculatum Royle ex Wight by HSCCC. *Chromatographia 2009*. (70): 1-7

Tamer, N. H. 2006. *Synthesis And Characterization Of Zeolite Beta*. Thesis. Yalova (Turkey): Middle East Technical University.

Trisunaryanti, W., E. Triwahyuni., & Sri Sudiono. 2005. Preparasi, Modifikasi Dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam Dan Mo-Ni/Zeolit Alam. *Teknoin.* 10(4): 269-282.

Triyono. 1994. *Kimia Fisika, Dasar-Dasar Kinetika dan Katalis.* Depdikbud Dirjen Perguruan Tinggi Negeri.

Utomo, M. P., & E. W. Laksono. 2007. *Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen*. Makalah dipresentasikan dalam Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan. UNY Yogyakarta, 25 Agustus 2007: 110-115.

Venditti, A., A. Bianco, L. Tomassini, & M. Nicoletti. 2014. A C-methylated resacetophenone from *Cistus monspeliensis* L. *Fitoterapia.* 95 (2014): 182–185.

Wahyuningrum, R., E. Cayono, & K. Siadi. 2012. Kinetia Reaksi Siklisasi-Asetilasi Sitronelal Menjadi Isopulegil Asetat Terkatalis Zr^{4+}-Zeolit Beta. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 1 (2):117-121.

Weon J.B., B. Lee, B.R. Yun, J. Lee, & C.J. Ma. 2012. Simultaneous determination of ten bioactive compaounds from the roots of *Cynanchum paniculatum* by using high performance liquid chromatography coupled-diode array detector. *Phcog Mag.* (8):231-236. Tersedia di: http://www.phcog.com/text.asp?2012/8/31/231/99289 [diakses, 25-01-2015].

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG