ASETILASI PATCHOULI ALKOHOL DARI MINYAK NILAM (*Pogostemon Cablin* B.) DENGAN KATALIS Zr^{4+}-ZEOLIT BETA

Skripsi

disusun sebagai salah satu syarat

untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Program Studi Kimia

oleh

Dewangga Arif Pratama

4311412009

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2017

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, 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, November 2016

Penyusun

METERAI TEMPEL

6000

Dewangga Arif Pratama

4311412009

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

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.

Semarang, 2016

Pembimbing I,	Pembimbing II,
Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si	Drs. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP. 196512051990021001	NIP. 196504291991031001

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Asetilasi Patchouli Alkohol Dari Minyak Nilam Dengan Katalis Zr^{4+} -Zeolit Beta

disusun oleh

Nama : Dewangga Arif Pratama

NIM : 4311412009

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

Hari : Senin

Tanggal : 19 Desember 2016

Panitia Ujian:

Ketua

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

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP 196910231996032002

Ketua Penguji

Dr. Sri Mursiti, M.Si
NIP 196709131999032001

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si
NIP 196504291991031001

Anggota Penguji/
Pembimbing II

Drs. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP 196512051990021001

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO :

"Jika kamu mengalami kegagalan, percayalah itu hanya cara Allah untuk mengajarimu agar lebih berlapang dada dan lebih dekat dengan-Nya."

"Tetaplah tersenyum meskipun perjuangan ini terasa pahit dan berliku. Karena Allah tidak akan mensia-siakan perjuangan kita."

"Lakukanlah yang terbaik di hari ini yang akan membuatmu berterima kasih di masa depan."

PERSEMBAHAN :

1. Allah SWT
2. Bapak dan Ibu Tercinta
3. Keluarga Besar
4. Stephanie Mutiara
5. Almamater Unnes

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PRAKATA

Alhamdulillah, segala puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi dengan judul "Asetilasi Patchouli Alkohol Dari Minyak Nilam Dengan Katalis Zr^{4+} -Zeolit Beta".

Penulis mengucapkan terimakasih kepada semua pihak atas bantuan, saran dan bimbingannya yang telah berguna baik dalam penelitian maupun penyususnan skripsi ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang.
2. Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang.
3. Kepala Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan izin penelitian
4. Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si selaku Dosen pembimbing I yang telah memberikan bimbingan dan arahan kepada penulis selama penelitian sampai penyusunan skripsi.
5. Drs. Sigit Priatmoko, M.Si selaku Dosen pembimbing II yang telah memberikan masukan dan bimbingan selama penyusunan skripsi ini.
6. Dr. Sri Mursiti, M.Si selaku Dosen penguji yang telah memberikan saran, evaluasi dan pengarahan dalam penulisan skripsi.
7. Bapak/Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah membekali ilmu selama menempuh studi.
8. Teknisi dan Laboran di Laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah membantu dalam penelitian.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

9. Ibu Maretha Indriyanti, S.AB., M.IP selaku Pustakawan Perpus Jurusan Kimia Unnes yang memberikan semangat dan izin penulis untuk mencari referensi.
10. Teman-teman seperjuangan Kimia Angkatan 2012.
11. Teman-teman Universitas Padjadjaran yang telah membantu dalam penelitian.
12. Semua pihak yang telah membantu dan tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

Semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan dapat memberikan kontribusi positif bagi para pembaca dan perkembangan ilmu pengetahuan dan penelitian.

Semarang, November 2016

Penulis

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRAK

Pratama, Dewangga Arif. 2016. *Asetilasi Patchouli Alkohol dari Minyak Nilam dengan Katalis Zr^{4+} -zeolit beta*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Pertama : Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si. dan Pembimbing Kedua : Drs. Sigit Priatmoko, M.Si.

Kata kunci: asetilasi, isolasi, patchouli alkohol, Zr^{4+} -zeolit beta

Minyak nilam merupakan salah satu produk minyak atsiri yang banyak dibutuhkan di berbagai bidang industri seperti industri parfum, industri kosmetika, industri farmasi serta industri makanan dan minuman. Minyak nilam umumnya masih mengandung kadar patchouli alkohol yang rendah. Reaksi asetilasi banyak digunakan dalam sintesis senyawa organik. Pada penelitian ini dilakukan asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta menghasilkan patchouli asetat sebagai senyawa turunan dari patchouli alkohol yang memiliki nilai jual lebih tinggi. Patchouli alkohol diisolasi menggunakan metode destilasi fraksinasi vakum. Patchouli alkohol yang diperoleh diuji dengan GC-MS untuk mengetahui kemurnian dan struktur molekul senyawa. Katalis Zr^{4+} -zeolit beta dibuat melalui pertukaran ion dengan cara dikalsinasi pada suhu 600°C selama 3 jam. Karakterisasi katalis dilakukan dengan XRD untuk mengamati kristalinitas, dan SAA untuk mengamati luas permukaan dan porositas. Reaksi asetilasi patchouli alkohol menjadi patchouli asetat dilakukan dengan variasi waktu reaksi yaitu 3, 6 dan 9 jam, variasi temperatur yaitu 110°C dan 140°C, serta variasi jenis pereaksi pengasetilasi yaitu asam asetat, anhidrida asam asetat, dan asetil klorida. Produk reaksi asetilasi dianalisis menggunakan GC dan FTIR. Kadar patchouli alkohol yang diperoleh dari destilasi fraksinasi minyak nilam sebesar 34,96%. Jenis pereaksi pengasetilasi terbaik yang digunakan yaitu asetil klorida dengan kadar produk yang dihasilkan sebesar 53,44% pada kondisi setara yaitu 110°C selama 9 jam. Hasil GC menunjukkan waktu dan temperatur reaksi terbaik yaitu pada 9 jam dan 140°C dengan kadar produk sebesar 64,65%. Spektra FTIR menunjukkan terjadinya intensitas puncak pada gelombang 1740,48 cm^{-1} yang menunjukkan terbentuknya gugus karbonil ester dari produk asetilasi.

ABSTRACT

Pratama, Dewangga Arif. 2016. *Acetylation Of Patchouli Alcohol from Patchouli Oil with Zr^{4+} -Beta Zeolite Catalyst*. Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Mathematics and Science Faculty, Semarang State University. First Advisor: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si. and Second Advisor: Drs. Sigit Priatmoko, M.Si.

Keywords: acetylation, isolation, patchouli alcohol, Zr^{4+} -zeolit beta

Patchouli oil is one of the essential oil products that are needed in a variety of industries such as the fragrance industry, cosmetics industry, the pharmaceutical industry and the food and beverage industry. Patchouli oil is generally still contains low levels of patchouli alcohol. Acetylation reaction is widely used in the synthesis of organic compounds. In this research, patchouli alcohol acetylation of patchouli oil with Zr^{4+} -beta zeolite catalyst produce patchouli acetate as compounds derived from patchouli alcohol has a higher sale value. Patchouli alcohol isolated using fractionation vacuum distillation methods. Patchouli alcohol was tested by GC-MS to determine the purity and molecular structure of compounds. Zr^{4+} -beta zeolite catalyst prepared by ion exchange in a way calcined at 600°C for 3 hours. Characterization of the catalyst made by XRD to observe crystallinity, and SAA to observe the surface area and porosity. Acetylation reaction patchouli alcohol into patchouli acetate was done by varying the reaction time is 3, 6 and 9 hours, variations in temperature is 110°C and 140°C, and also variations in the type of acetylation reagent is acetic acid, acetic anhydride, and acetyl chloride. Acetylation reaction products were analyzed by GC and FTIR. Levels of patchouli alcohol obtained from the distillation of patchouli oil fractionation of 34.96%. The best types of acetylation reagents used is acetyl chloride with levels products produced by 53.44% in the similar conditions of 110°C for 9 hours. GC results showed the best time and the reaction temperature is 9 hours and 140°C with high levels of product amounted 64.65%. FTIR spectra show the occurrence of peak intensity on the wave of 1740.48 cm^{-1} showing the formation of ester carbonyl groups of products acetylation.

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL i
PERNYATAAN ii
PERSETUJUAN PEMBIMBING iii
PENGESAHAN iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN v
PRAKATA vi
ABSTRAK viii
DAFTAR ISI x
DAFTAR TABEL xii
DAFTAR GAMBAR xiii
DAFTAR LAMPIRAN xiv
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1. Latar Belakang 1
1.2. Rumusan Masalah 5
1.3. Tujuan Penelitian 5
1.4. Manfaat Penelitian 5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 7
2.1. Minyak Nilam dan Kandungannya 7
2.2. Reaksi Asetilasi 10
2.3. Katalis dan Selektivitasnya 13
2.4. Zeolit Beta 16
2.5. Sifat-sifat Zeolit 18
2.6. Logam Zirkonium 20
2.7. Destilasi Fraksinasi Vakum 21
2.8. Karakterisasi katalis Zr^{4+} -zeolit beta dan analisis produk 25
2.8.1 Spektroskopi difraksi sinar-X (X-Ray Difraction/XRD) 25
2.8.2 Metode BET (BRUNAEUR-EMMET-TELLER) 26

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2.8.3 Analisis Menggunakan IR (Infra Red) 27
2.8.4 Analisis Menggunakan GC-MS 28
BAB III METODE PENELITIAN 32
3.1. Variabel Penelitian 32
3.1.1 Variabel bebas 32
3.1.2 Variabel terikat 32
3.1.3 Variabel terkendali 32
3.2. Alat dan Bahan..... 33
3.2.1 Alat 33
3.2.2 Bahan 33
3.3. Cara Kerja 33
3.3.1 Isolasi Patchouli alkohol dari minyak nilam 33
3.3.2 Preparasi Katalis Zr^{4+} -zeolit beta 34
3.3.3 Reaksi asetilasi patchouli alkohol 34
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN 36
4.1. Isolasi Patchouli Alkohol dari Minyak Nilam 36
4.2. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Zr^{4+} -Zeolit Beta 41
4.2.1 Kristalinitas katalis Zr^{4+} -zeolit beta 42
4.2.2 Sifat-sifat permukaan katalis 43
4.3. Reaksi Asetilasi Patchouli Alkohol 46
BAB V PENUTUP 52
5.1. Simpulan 52
5.2. Saran 53
DAFTAR PUSTAKA 54
LAMPIRAN 58

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR TABEL

Tabel Halaman

2.1 Standar mutu minyak nilam 9
2.2 Karakteristik Zirkonium..... 21
2.3 Data spektroskopi infra merah patchouli alkohol 28
4.1 Puncak-puncak tertinggi difraktogram dari H-zeolit beta dan Zr^{4+} -zeolit beta 43
4.2 Sifat-sifat permukaan H-zeolit beta dan Zr^{4+} -zeolit beta 44
4.3 Hasil GC dari reaksi asetilasi berkatalis Zr^{4+} -zeolit beta (110 ^{o}C, 9 jam)..... 47
4.4 Hasil GC asetilasi patchouli alkohol dengan asetil klorida (140 ^{o}C).....48
4.5 Interpretasi spektrum FTIR produk asetilasi patchouli alkohol..... 51

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

2.1 Minyak nilam 9
2.2 Tanaman nilam 9
2.3 Patchouli alkohol 10
2.4 Reaksi asetilasi pembentukan patchouli asetat 12
2.5 Struktur pori zeolit beta 17
2.6 Struktur kerangka zeolit 18
2.7 Skema alat destilasi fraksinasi vakum 24
2.8 Kromatogram dari Patchouli oil, fraksi 1, fraksi 2, fraksi 3 dan Patchouli alkohol murni 31
4.1 Kromatogram GC-MS minyak nilam 37
4.2 Spektrum massa Patchouli alkohol 37
4.3 Kromatogram GC-MS hasil isolasi minyak nilam 39
4.4 Spektrum massa Patchouli alkohol 39
4.5 Fragmentasi Patchouli alkohol 40
4.6 Difraktogram sinar-X H-zeolit beta dan Zr^{4+} - zeolit beta 42
4.7 Kromatogram GC patchouli sebelum diasetilasi 46
4.8 Kromatogram GC asetil klorida (110 ^{o}C, 9 jam) 48
4.9 Hubungan % produk terhadap waktu reaksi asetilasi patchouli alkohol menjadi patchouli asetat pada temperatur 140 ^{o}C 49
4.10 Kromatogram GC senyawa hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan asetil klorida (140 ^{o}C, 9 jam) 49
4.11 Spektrum IR senyawa hasil asetilasi patchouli alkohol dengan asetil klorida (140 ^{o}C, 9 jam) dan minyak nilam 50

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran Halaman

1. Skema kerja isolasi Patchouli alkohol dari minyak nilam 58
2. Preparasi Katalis Zr^{4+} zeolit beta 59
3. Reaksi asetilasi patchouli alkohol 60
4. Hasil Analisis GCMS Minyak Nilam Awal.....61
5. Hasil Analisis GCMS dari Fraksinasi Minyak Nilam.....63
6. Hasil Analisis GC Minyak Nilam 65
7. Hasil Analisis GC Reaksi Asetilasi Patchouli alkohol berkatalis Zr^{4+}-zeolit beta 66
8. Hasil Uji FTIR Minyak Nilam 72
9. Hasil Uji FTIR Reaksi Asetilasi Patchouli alkohol dengan Asetil Klorida Berkatalis Zr^{4+}-zeolit beta (140 ^{o}C, 9 jam) 74
10. Hasil uji SAA H-zeolit beta 76
11. Hasil uji SAA Zr^{4+}-zeolit beta 81
12. Perhitungan merubah C constant bernilai (+) untuk H-zeolit beta 86
13. Perhitungan merubah C constant bernilai (+) untuk Zr^{4+} -zeolit beta.....87
14. Hasil uji XRD H-zeolit beta.....88
15. Hasil uji XRD Zr^{4+} -zeolit beta 90
16. Dokumentasi 92

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Minyak atsiri merupakan komoditas ekspor non migas yang banyak dibutuhkan di berbagai bidang industri seperti industri parfum, industri kosmetika, industri farmasi atau obat-obatan serta industri makanan dan minuman. Komoditas minyak atsiri dalam dunia perdagangan mempunyai peran strategis dalam menghasilkan produk primer dan sekunder, baik untuk memenuhi kebutuhan domestik maupun kebutuhan ekspor (Sari, 2009).

Minyak nilam merupakan salah satu produk minyak atsiri terbesar yang dihasilkan oleh Indonesia. Minyak nilam memiliki prospek ekonomi cukup baik dibandingkan jenis minyak atsiri lainnya dikarenakan minyak nilam mempunyai keunggulan yaitu sebagai zat pengikat untuk parfum dimana unsur pengikatnya yang kuat menyebabkan aroma wangi tidak mudah menguap. Menurut Rukmana (2004), minyak nilam dapat memberikan sumbangan devisa lebih besar dibandingkan minyak atsiri lainnya dengan nilai devisa sebesar AS $ 33 juta, 50 % dari total devisa ekspor minyak atsiri Indonesia. Sebagian besar minyak nilam yang diekspor merupakan minyak yang dihasilkan oleh petani kecil atau penyuling skala kecil yang tersebar di berbagai daerah.

Minyak nilam hasil penyulingan umumnya masih mengandung senyawa kompleks karena pengaruh air atau uap panas sehingga kadar patchouli alkohol alam minyak nilam rendah. Kadar patchouli alkohol merupakan salah satu

parameter yang menentukan mutu dan harga minyak nilam dengan kadarnya tidak boleh kurang dari 30%. Petani nilam pada umumnya hanya mampu menghasilkan minyak nilam dengan kadar patchouli alkohol sebesar 26-28% (Isfaroiny dan Mitarlis, 2005).

Patchouli alkohol merupakan komponen utama dalam minyak nilam dan mempunyai kadar (persentase) terbesar dibandingkan komponen-komponen lainnya. Patchouli alkohol merupakan seskuiterpen beroksigen, mempunyai titik didih 140 ^{o}C pada tekanan 8 mmHg, mempunyai berat molekul 222,409 dengan rumus molekul $C_{15}H_{26}O$ (Bulan, 2004). Berdasarkan struktur molekulnya patchouli alkohol mempunyai gugus –OH, sedangkan komponen penyusun minyak nilam lainnya tidak memiliki gugus –OH, dimana gugus hidroksil tersebut dapat mengalami reaksi asetilasi.

Peningkatan kadar patchouli alkohol dalam minyak nilam dapat dilakukan dengan cara memisahkan patchouli alkohol dari komponen minyak nilam lainnya. Patchouli alkohol dapat dipisahkan dari komponen minyak nilam lainnya dengan berbagai metode, salah satu diantaranya menggunakan metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Menurut Yudistira (2010), metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan (vakum) merupakan metode pemisahan yang baik untuk meningkatkan kadar patchouli alkohol dibandingkan dengan metode destilasi uap dan destilasi aerasi. Kadar patchouli alkohol yang diperoleh dengan metode fraksinasi vakum sebesar 76,57% pada fraksi IV (125-130 ^{o}C) dan 74,09% pada fraksi V (130-135 ^{o}C pada tekanan -635 mmHg). Metode ini cukup efisien untuk meningkatkan kadar patchouli alkohol dalam minyak nilam.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Reaksi asetilasi merupakan reaksi memasukkan gugus asetil (CH_3CO^+) ke dalam molekul organik seperti (-OH dan -NH_2). Agen asetilasi yang umum digunakan untuk industri adalah anhidrida asetat karena lebih murah, tidak mudah dihidrolisis, dan reaksinya tidak berbahaya (Wahyuni, 2004). Pembuatan ester dari fenol dan asam karboksilat, lambat sekali. Pembuatan ester dari fenol dapat dibuat dengan baik dari turunan asam, seperti anhidrida atau asil klorida. Turunan asam ini lebih reaktif dari pada asam, sehingga pembuatan ester dari alkohol dan anhidrida asam atau asil klorida dapat memberikan hasil yang baik.

Proses asetilasi dalam penelitian ini bertujuan untuk mensubstitusi gugus hidroksil dari patchouli alkohol dengan gugus asetil dari pereaksi pengasetilasi sehingga terbentuk patchouli asetat sebagai senyawa turunan dari patchouli alkohol yang memiliki nilai jual lebih tinggi.

Reaksi asetilasi biasanya dikatalis oleh asam donor-proton misalnya asam sulfat, asam p-toluen sulfonat, asam pospat dan asam klorida (Juan *et al*., 2008). Aktivitas katalitik dari asam-asam donor-proton tersebut dalam reaksi asetilasi sebagai katalis asam homogen sangat tinggi tetapi katalis asam-asam homogen yang digunakan dalam reaksi asetilasi tersebut bersifat racun, korosif, berbahaya bagi lingkungan, sulit didaur-ulang serta sulit dilepaskan dalam medium reaksi. Penggunaan katalis heterogen dapat menjadi suatu alternatif yang sangat menarik dalam industri kimia, karena kemudahan dalam pemisahan dan katalis ini dapat digunakan kembali. Selain itu, harga katalis heterogen pada umumnya lebih rendah daripada katalis homogen (Triyono, 2002). Di antara logam-logam transisi, logam zirkonium merupakan unsur logam transisi yang banyak digunakan dalam

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan juga sebagai promotor (Sugiyanto & Suyanti, 2010). Yongzhong *et al*., (2005) melaporkan bahwa zirkonium dapat dimasukkan atau diembankan ke dalam zeolit beta sampai 2,4%. Logam Zr^{4+} yang diembankan pada zeolit beta untuk menambah selektifitas katalis berdasarkan urutan logam $Zr^{4+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ce^{3+} > Zn^{2+} > H^{+} > Na^{+}$ yang diembankan pada monmorilonit. Selain itu logam Zr bersifat lebih asam jika dibandingkan dengan logam yang lainnya sehingga cocok untuk reaksi asetilasi yang biasanya dikatalis dengan katalis asam.

Penelitian ini kemudian mencoba melakukan asetilasi patchouli alkohol dengan variasi anhidrida asam asetat, dan asetil klorida karena variasi turunan asam tersebut sifatnya lebih reaktif daripada asam karboksilat, stabil dalam reaksi keadaan asam, mudah didapat di laboratorium, dan dapat mengetahui pengaruh jenis pereaksi pengasetilasi terhadap reaksi asetilasi. Sehingga memberikan hasil yang lebih baik.

Pada penelitian ini juga akan dipreparasi katalis dari logam Zr^{4+} yang diembankan pada zeolit beta. Zeolit beta tersebut diharapkan dapat digunakan sebagai pengemban karena memiliki stabilitas pemanasan yang tinggi, porositas yang baik dan luas permukaan yang besar. Menurut Cahyono *et al.*, (2010) hasil sintesis menggunakan zeolit beta lebih selektif dibandingkan dengan menggunakan zeolit lain berdasarkan urutan H-Beta-11 > H-MCM-41 > H-ZSM-5 > SiO_2.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

1.2 Rumusan Masalah

1. Berapakah kemurnian patchouli alkohol hasil isolasi dari minyak nilam dengan metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan ?
2. Bagaimana pengaruh jenis pereaksi pengasetilasi terhadap hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta ?
3. Bagaimana pengaruh waktu dan temperatur reaksi terhadap hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta ?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut :

1. Mengetahui kemurnian patchouli alkohol hasil isolasi dari minyak nilam dengan metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan.
2. Mempelajari pengaruh jenis pereaksi pengasetilasi terhadap hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta.
3. Mempelajari pengaruh waktu dan temperatur reaksi terhadap hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang ingin dicapai dalam penelitian ini diantaranya:

Memberikan informasi mengenai kemurnian patchouli alkohol hasil isolasi dari minyak nilam dengan metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Memberikan informasi mengenai pengaruh jenis pereaksi pengasetilasi, waktu, dan temperatur terhadap hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+}-zeolit beta. Hasil penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomi bahan alam seperti minyak nilam dan untuk mendapatkan produk hasil asetilasi

patchouli alkohol yang mempunyai keunggulan aroma wangi yang khas dan tidak mudah menguap sehingga kualitasnya lebih baik.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Nilam dan Kandungannya

Minyak atsiri merupakan salah satu hasil sisa proses metabolisme dalam tanaman, yang terbentuk karena reaksi antara berbagai persenyawaan kimia dengan adanya air. Minyak tersebut disintesis dalam sel kelenjar pada jaringan tanaman dan ada juga yang terbentuk dalam pembuluh resin, misalnya minyak terpentin dari pohon pinus (Ketaren, 1985). Minyak atsiri selain dihasilkan oleh tanaman dapat juga terbentuk dari hasil degradasi trigliserida oleh enzim atau dapat dibuat secara sintesis.

Minyak atsiri umumnya terdiri dari berbagai campuran persenyawaan kimia yang terbentuk dari unsur karbon (C), hidrogen (H) dan oksigen (O) serta beberapa persenyawaan kimia yang mengandung unsur unsur nitrogen (N) dan belerang. Umumnya komponen kimia dalam minyak atsiri terdiri dari campuran hidrokarbon dan turunannya yang mengandung oksigen yang disebut dengan terpen atau terpenoid. Terpen merupakan persenyawaan hidrokarbon tidak jenuh dan satuan terkecil dalam molekulnya disebut isopren (C_5H_8). Senyawa terpen mempunyai rangka karbon yang terdiri dari 2 atau lebih satuan isopren. Klasifikasi dari terpen didasarkan atas jumlah satuan isopren yang terdapat dalam molekulnya yaitu : monoterpen, seskuiterpen, diterpen, triterpen, tetraterpen dan politerpen yang masing-masing terdiri dari 2,3,4,6,8 dan n satuan isopren (Finar,

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

1959). Rantai molekul terpen dalam minyak atsiri merupakan rantai terbuka (terpen alifatis) dan rantai melingkar (terpen siklis).

Minyak nilam yang diperoleh dengan cara destilasi air dan uap daun nilam dan dalam perdagangan disebut patchouli oil. Kata patchouli berasal dari kata "pacholi" yaitu nama sejenis tanaman yang banyak terdapat di tanah Hindustan. Pada mulanya tanaman nilam dipakai sebagai pewangi selendang oleh orang India, karena baunya yang khas (Guenther, 1949). Standar mutu minyak nilam belum seragam untuk seluruh dunia, karena setiap negara penghasil dan pengimpor menentukan standar mutu minyak nilam sendiri, misalnya standar mutu minyak nilam dari Indonesia SNI 06-2385-2006.

Mutu minyak nilam dapat ditentukan melalui sifat fisika-kimia minyaknya, namun yang paling menentukan mutu minyak nilam adalah kadar patchouli alkohol (PA). Kadar PA yang semakin tinggi dalam minyak nilam memberikan arti bahwa semakin baik kualitas minyak tersebut (Corrine, 2004). Ada beberapa parameter lain yang digunakan selain kadar patchouli alkohol, sebagai standar mutu minyak nilam yaitu berat jenis, indeks bias, kelarutan dalam alkohol, bilangan asam, dan putaran optik. Semakin tinggi berat jenis, sudut putaran optik ke kiri, indeks bias, dan kelarutan dalam alkohol akan menunjukkan minyak yang memiliki kualitas yang baik pula (Guenther, 1967).

Standar mutu untuk minyak nilam Indonesia ditetapkan dalam SNI 06-2385-2006, yaitu seperti pada Tabel 2.1.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Tabel 2.1 Standar mutu minyak nilam

Karakteristik	Syarat
Warna	Kuning muda-coklat kemerahan
BJ	0,950 – 0983
Indeks bias 25 °C (n_D^{25}) dengan	1,506 – 1,520
Kelarutan dalam etanol 90% pada suhu 20°C±3°C	Larutan jernih dalam perbandingan volume 1:10
Putaran optik (f_D^{25}) dengan tabung 1 dm	-47° s.d. -66°
Bilangan asam	Maksimum 8
Bilangan ester	Maksimum 20

(Sumber: SNI 06-2385-2006)

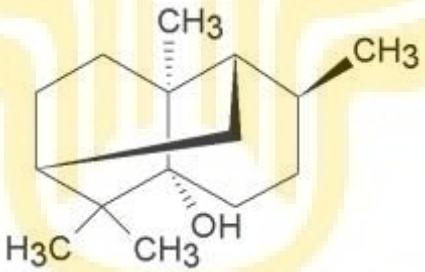
Minyak nilam terdiri dari campuran persenyawaan terpen dengan alkohol-alkohol, aldehid dan ester-ester yang memberikan bau khas misalnya patchouli alkohol. Patchouli alkohol merupakan senyawa yang menentukan bau minyak nilam dan merupakan komponen yang terbesar (Trifilieff, 1980). Menurut Trifilieff yang memberikan bau pada minyak nilam adalah norpatchoulenol yang terdapat dalam jumlah sedikit. Bentuk minyak nilam dapat dilihat pada Gambar 2.1 dan tanaman nilam pada Gambar 2.2 di bawah ini :

Gambar 2.1 Minyak nilam Gambar 2.2 Tanaman Nilam

Menurut Aisyah *et al*. (2008), ada 15 komponen penyusun minyak nilam yang teridentifikasi. Lima komponen yang mempunyai persentase terbesar adalah

patchouli alkohol (32,60 %), δ-guaiena (23,07 %), α-guaiena (15,91 %), seychellena (6,95 %) dan α-patchoulena (5,47 %). Lima komponen terbesar ini sama dengan hasil identifikasi yang dilakukan Corine dan Sellier (2004).

Patchouli alkohol merupakan seskuiterpen alkohol dapat diisolasi dari minyak nilam. Tidak larut dalam air, larut dalam alkohol, eter atau pelarut organik yang lain, mempunyai titik didih 140 °C pada tekanan 8 mmHg. Kristal yang terbentuk mempunyai titik lebur 56 °C. Senyawa turunan dari patchouli alkohol yaitu patchouli asetat mempunyai titik didih 70-80 °C dan massa jenis 0,963 g/mL. Patchouli alkohol disebut juga patchouli camphor mempunyai berat molekul 222,4 dengan rumus molekul $C_{15}H_{26}O$.



Gambar 2.3 Patchouli alkohol

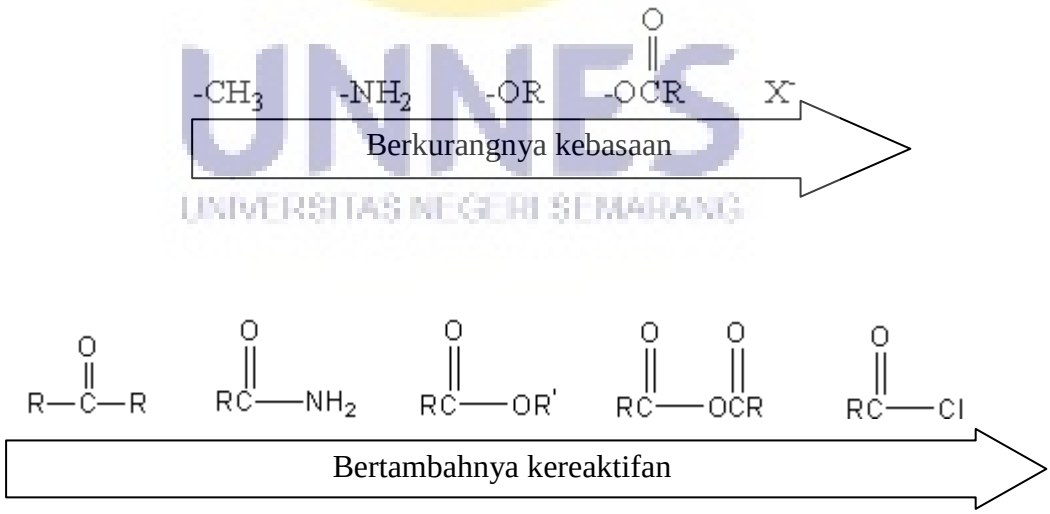
2.2 Reaksi Asetilasi

Reaksi asetilasi adalah reaksi memasukkan gugus asetil (CH_3CO^+) ke dalam gugus molekul organik seperti (-OH dan $-NH_2$). Reagen yang paling umum adalah anhidrida asam asetat atau asetil klorida. Reaksi asetilasi terhadap gugus OH penting dan biasanya digunakan pada transformasi senyawa organik. Diantara gugus-gugus pelindung untuk OH, asetil adalah gugus yang biasa digunakan karena stabil dalam reaksi keadaan asam dan mudah dihilangkan dengan hidrolisis

menggunakan alkali. Reaksi asetilasi sama dengan reaksi esterifikasi, yaitu reaksi antara alkohol dan asam yang menghasilkan ester dan air (Haravi *et al*., 2007).

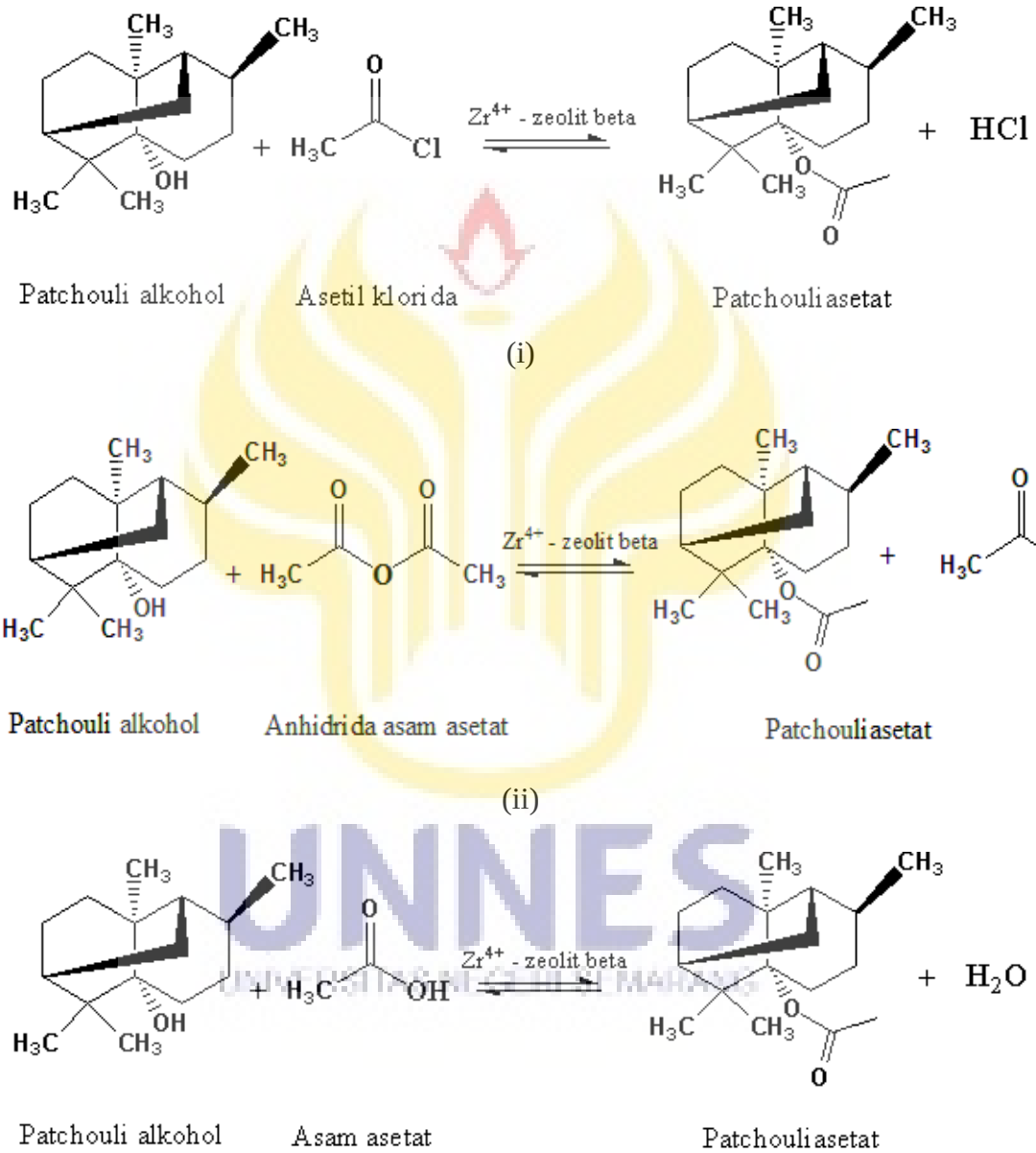
Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara alkohol dengan asam karboksilat dan turunan asamnya yang akan menghasilkan senyawa ester. Pembuatan ester dari fenol dan asam karboksilat lambat sekali. Pembuatan ester dari fenol dapat dibuat dengan baik dari turunan asam, seperti anhidrida asetat atau asetil klorida. Turunan asam ini lebih reaktif daripada asam karboksilat, sehingga pembuatan ester dari alkohol dan anhidrida asam atau asetil klorida dapat memberikan hasil yang lebih baik (Bulan, 2004).

Derivat asam karboksilat mengandung gugus pergi yang terikat pada karbon asil. Gugus pergi yang baik merupakan suatu basa lemah. Oleh karena itu Cl^- adalah gugus pergi yang baik, tetapi OH dan OR merupakan gugus pergi yang jelek. Kereaktifan senyawa karbonil terhadap substitusi pada karbon karbonil dapat disebabkan langsung oleh kebasaan gugus perginya:



Klorida asam dan anhidrida asam, yang mempunyai gugus pergi yang baik mudah diserang oleh air. Bertambahnya kereaktifan dikarenakan berkurangnya

kebasaan suatu gugus pergi, sehingga bertambah mudahnya untuk ditukargantikan. Reaksi asetilasi pembentukan patchouli asetat dapat digambarkan seperti pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Reaksi asetilasi pembentukan patchouli asetat

2.3 Katalis dan Selektivitasnya

Katalis merupakan sejumlah kecil materi yang ditambahkan kepada suatu reaksi kimia yang berjalan sangat lambat dengan tujuan agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Katalis menurunkan energi aktivasi yang menyebabkan laju reaksi semakin cepat. Katalis yang digunakan pada penelitian ini merupakan katalis heterogen. Penggunaan katalis heterogen dikarenakan katalis heterogen memiliki beberapa macam kelebihan, antara lain mudah dipisahkan dari produk, proses preparasi dan kontrol katalis yang mudah, dan kualitas produk yang dihasilkan pun baik (Triyono, 2002).

Katalis tidak mengalami perubahan pada akhir reaksi, karena itu tidak memberikan energi ke dalam sistem, tetapi katalis akan memberikan mekanisme reaksi alternatif dengan energi pengaktifan yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis, sehingga adanya katalis akan meningkatkan laju reaksi.

Menurut Istadi (2010), laju energi menggunakan katalisator bergantung pada aktivitas katalitiknya. Makin tinggi katalitiknya, maka laju reaksinya makin cepat. Logam-logam transisi periode pertama dari V sampai Zn umumnya merupakan katalisator bagi reaksi kimia.

Peningkatan aktivitas katalis mempunyai beberapa keuntungan, yaitu:

a) Laju reaksi yang tinggi untuk kondisi operasi yang sama
b) Laju reaksi yang ekivalen tetapi hasil reaksi yang lebih banyak atau reaktor yang lebih kecil

c) Laju reaksi yang ekivalen pada temperatur dan tekanan yang lebih rendah dimana hasil keseimbangan meningkat, operasi menjadi lebih mudah, deaktifasi menjadi lebih kurang, atau selektifitas yang lebih baik.

Zeolit merupakan katalis yang sangat berguna yang menunjukkan beberapa sifat penting yang tidak ditemukan pada katalis amorf tradisional. Katalis amorf hampir selalu dibuat dalam bentuk serbuk untuk memberikan luas permukaan yang besar sehingga jumlah sisi katalitik semakin besar. Keberadaan rongga pada zeolit memberikan luas permukaan internal yang sangat luas sehingga dapat menampung 100 kali molekul lebih banyak daripada katalis amorf dengan jumlah yang sama.

Kemampuan suatu katalis untuk menyokong satu atau beberapa macam produk yang dikehendaki dari keseluruhan macam produk yang mungkin dapat terjadi. Kualitas katalis menentukan selektivitasnya terhadap produk yang diinginkan. Selektivitas katalis sangat bergantung pada tekanan, temperatur reaksi, komposisi reaktan, luas permukaan dan distribusi ukuran pori serta macam reaksi. Penggunaan katalis mungkin hanya diperlukan aktivitasnya saja atau mungkin selektivitasnya saja atau keduanya. Aktivitas katalis biasanya akan menurun dengan meningkatnya temperatur, dan peningkatan temperatur juga akan berakibat memperpendek waktu pakai (*life time*) katalis. Jika secara termodinamika produk sangat bervariasi maka peningkatan temperatur sistem dapat menyebabkan meningkat atau menurunnya selektivitas katalis, bergantung

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

pada keseluruhan kinetik dan produk yang diinginkan. Dengan demikian selektivitas dapat dikontrol melalui kondisi temperatur sistem.

Aktivitas katalis adalah kemampuan suatu katalis atau senyawa kimia untuk mengkatalisis reaksi kimia untuk mencapai keadaan setimbang. Aktivitas katalis biasanya dinyatakan dalam persentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari jumlah reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu. Aktivitas katalis sangat bergantung pada sifat kimia katalis, di samping luas permukaan dan distribusi pori katalis. Unjuk kerja reaktor dalam industri seringkali dikuantitaskan dalam *space-time yield* (STY), artinya kuantitas produk yang terbentuk per unit waktu dan volume reaktor.

Aktivitas suatu katalis sangat berkaitan erat dengan kondisi waktu pakai katalis yang meliputi temperatur, tekanan, macam reaktan (*feed*) yang digunakan dan frekuensi penggunaan katalis. Waktu pakai katalis dapat dijelaskan sebagai kemampuan katalis untuk dapat digunakan dalam waktu proses yang sama dalam satu *batch*. Beberapa penyebab penurunan kemampuan waktu pakai katalis adalah sebagai berikut :

1. Terjadinya peracunan katalis (poisoning)

Peracunan katalis terjadi karena terdapat beberapa unsur tertentu dalam senyawa yang diumpankan ke dalam reaktor teradsorpsi dengan mudah secara kimia ke permukaan katalis sehingga menutupi situs aktif katalis dalam melakukan fungsinya,

2. Terjadinya pengotoran (fouling) pada permukaan katalis

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Pengotoran pada permukaan katalis terjadi karena adanya sejumlah besar material (pengotor) yang mengendap dan teradsorpsi secara fisik maupun kimia pada permukaan katalis sehingga akan mengurangi luas permukaan katalis. Keadaan ini terjadi karena adanya reaksi-reaksi samping yang menghasilkan pengotor (*foulant*), seperti terjadinya pengendapan senyawa-senyawa karbon yang terbentuk selama proses perengkahan (*cracking*),

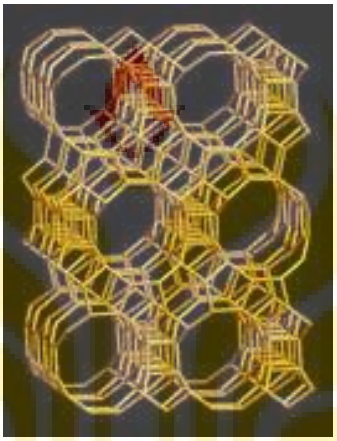
3. Terjadinya penggumpalan (sintering)

Penggumpalan pada sistem katalis logam pengemban diakibatkan karena terjadinya kerusakan struktur pengemban yang disebabkan temperatur operasi yang terlalu tinggi. Penggumpalan tersebut akan mengurangi luas permukaan kontak, dengan demikian aktivitas katalis menurun.

2.4 Zeolit Beta

Salah satu contoh zeolit sintesis adalah zeolit beta. Struktur dari zeolit beta baru ditentukan akhir-akhir ini karena strukturnya yang sangat kompleks. Beta zeolit terdiri dari 2 struktur yang tumbuh berbeda disebut dengan polimorf A dan B. Polimorf tersebut tumbuh sebagai lapisan 2 dimensi dan lapisan tersebut berubah seara acak antara keduanya. Kedua polimorf tersebut mempunyai jaringan 3 dimensi dari poros 12 cincin. Pertumbuhan dari polimorf tidak berpengaruh besar terhadap pori-pori struktur 2 dimensinya, tapi pada arah tertentu porosnya menjadi berliku-liku tapi bukan terintangi (Kamimura *et al.*, 2011). Struktur pori zeolit beta dapat dilihat pada Gambar 2.5. Zeolit beta pada umumnya memiliki keasaman tinggi dan berpotensi aktif sebagai heterogen katalis dalam asilasi Friedel-Crafts senyawa aromatik. Zeolit beta dengan

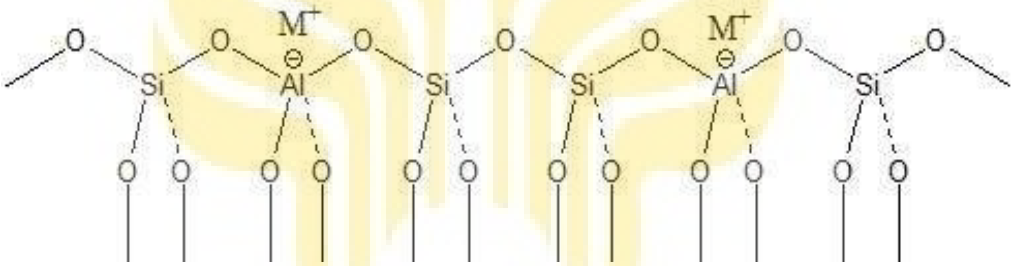
SiO_2/Al_2O_3=30 (H-Si-30) dan SiO_2/Al_2O_3=60 (H-Si-60) telah disintesis menggunakan abu sekam padi melalui metode hidrotermal. Zeolit beta kemudian dimodifikasi menjadi bentuk hidrogen sebagai zeolit H-beta, menggunakan metode pertukaran ion dengan amonium nitrat (Jayakumar dan Kuppuchamy, 2007).



Gambar 2.5 Struktur pori zeolit beta (Anshori, 2009)

Zeolit merupakan kristal yang mudah dibuat dalam jumlah besar mengingat zeolit tidak menunjukkan aktivitas katalitik yang bervariasi seperti pada katalis amorf. Sifat penyaring molekul dari zeolit dapat mengontrol molekul yang masuk atau keluar dari situs aktif. Karena adanya pengontrol seperti ini makan zeolit disebut sebagai katalis selektif bentuk. Zeolit memiliki kedua asam lewis dan bronsted yang dapat mempromosikan terbentuknya ion karbonium. Struktur penting dari zeolit adalah memiliki lubang dalam setiap susunan kristalnya, yang dibentuk oleh silica alumina tetrahedron. Tiap tetrahedron terdiri dari empat anion oksigen dan kation alumina atau silika ditengahnya. Zeolit memiliki selektivitas yang lebih tinggi dibanding dengan silica alumina, karena zeolit memilliki sisi asam yang lebih besar dan kemampuan mengadsorpsi reaktan pada permukaan

katalis yang lebih kuat. Karenanya zeolit memberikan hasil produk yang lebih baik (Richardson, 1989). Struktur pembangun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Tetrahedral-tetrahedral ini saling berhubungan pada sudut tetrahedral yaitu pada oksigennya. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral [AlO_4] dan [SiO_4] yang saling berhubungan melalui atom O (Barrer, 1987). Kerangka utama zeolit dapat dilihat dari Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Struktur kerangka zeolit (Tsitsishivili *et al*., 1992)

2.5 Sifat-sifat Zeolit

Zeolit memiliki beberapa sifat diantaranya:

1. Dehidrasi

Dehidrasi adalah proses yang bertujuan untuk melepaskan molekul-molekul air dari kisi kristal sehingga terbentuk suatu rongga dengan permukaan yang lebih besar dan tidak lagi terlindungi oleh sesuatu yang berpengaruh terhadap proses. Dehidrasi molekul air terjadi karena proses pemanasan sampai 350 °C sehingga memungkinkan adsorbsi reversibel molekul-molekul yang lebih kecil dari garis tegak saluran.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2. Adsorbsi

Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka, dan mempunyai luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorbsi sejumlah besar besar substansi selain air dan mampu memisahkan molekul zat berdasarkan ukuran molekul dan kepolarannya.

Dalam metode pertukaran ion, komponen logam dimasukkan ke dalam bahan pendukung dengan menggunakan senyawa kation kompleks. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit antara lain bergantung pada suhu dan jenis kation. Penukaran kation dapat menyebabkan perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi dan aktivitas katalitis.

3. Katalisator

Sifat zeolit sebagai katalis didasarkan pada beberapa karakteristik materi seperti struktur zeolit, komposisi zeolit, keasaman zeolit, dan kelayakan sebagai pengemban. Struktur dari zeolit beta baru ditentukan akhir-akhir ini karena strukturnya yang sangat kompleks dan zeolit ini tidak terlalu menarik sampai menjadi penting untuk beberapa operasi *dewaxing*. Zeolit beta terdiri dari 2 struktur yang tumbuh berbeda disebut dengan plimorf A dan B. Polimorf tersebut tumbuh sebagai lapisan 2 dimensi dan lapisan tersebut berubah secara acak antara keduanya. Kedua polimorf tersebut mempunyai jaringan 3 dimensi dari poros 12 cincin. Pertumbuhan dari polimorf tidak berpengaruh besar terhadap pori-pori struktur 2 dimensinya, tapi pada arah tertentu, porosnya menjadi berliku-liku, tapi bukan terintangi (Bhatia, 1990). Zeolit beta tersebut diharapkan dapat digunakan

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

sebagai pengemban karena memiliki stabilitas pemanasan yang tinggi, porositas yang baik dan luas permukaan yang besar.

Zeolit sintesis memiliki sifat yang lebih baik dibandingkan dengan zeolit alam.

Perbedaan terbesar antara zeolit sintesis dengan zeolit alam adalah:

1. Zeolit sintesis dibuat dengan bahan kimia dan bahan-bahan alam yang kemudian diproses dari tubuh bijih alam
2. Zeolit sintesis memiliki perbandingan silica dan alumina yaitu 1:1 sedangkan pada zeolit alam hingga 5:1
3. Zeolit alam tidak terpisah dalam lingkungan asam seperti halnya zeolit sintesis (Saputra, 2006).

2.6 Logam Zirkonium

Zirkonium adalah logam putih keabuan yang jarang dijumpai di alam dalam bentuk bebas. Zirkonium merupakan salah satu unsur di alam yang memiliki sifat tahan terhadap temperatur tinggi. Zirkonium termasuk golongan IV B yang juga disebut golongan dalam unsur transisi yaitu unsur blok d yang konfigurasi elektronnya diakhiri oleh sub kulit d.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

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

Logam ini 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 terhadap basa pada berbagai suhu dan konsentrasi. Selain itu logam zirkonium juga mempunyai titik lebur yang tinggi dan mempunyai sifat mudah dibentuk sehingga kegunaannya dalam industri sangat bervariasi. Zirkonium banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung, dan juga sebagai promotor. Jari-jari zirkonium relatif besar sehingga sifatnya lebih tahan terhadap reduksi.

Zirkonium juga merupakan salah satu logam yang penting karena kemungkinan adanya polarisasi yang kuat antara ikatan $SiO^{\delta-}....Zr^{\delta+}$ (Corma *et al.*, 2012). Karakteristik zirkonium disajikan dalam Tabel 2.2

Tabel 2.2 Karakteristik Zirkonium (Sugiyanto, 2010)

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

2.7 Destilasi Fraksinasi Vakum

Destilasi merupakan suatu perubahan cairan menjadi uap dan uap tersebut didinginkan kembali menjadi cairan. Unit operasi destilasi merupakan metode

yang digunakan untuk memisahkan komponen-komponen yang terdapat dalam suatu larutan atau campuran dan tergantung pada distribusi komponen-komponen tersebut antara fasa uap dan fasa air. Semua komponen tersebut terdapat dalam fasa cairan dan uap. Fasa uap terbentuk dari fasa cair melalui penguapan (evaporasi) pada titik didihnya (Geankoplis, 1983).

Syarat utama dalam operasi pemisahan komponen-komponen dengan cara destilasi adalah komposisi uap harus berbeda dari komposisi cairan dengan terjadi keseimbangan larutan-larutan, dengan komponen-komponennya cukup dapat menguap. Suhu cairan yang mendidih merupakan titik didih cairan tersebut pada tekanan atmosfer yang digunakan (Geankoplis, 1983).

Titik didih dapat didefinisikan sebagai suhu pada tekanan atmosfer atau pada tekanan tertentu lainnya, dimana cairan akan berubah menjadi uap atau suhu pada saat tekanan uap dari cairan tersebut sama dengan tekanan gas atau uap yang berada disekitarnya. Jika dilakukan proses penyulingan pada tekanan atmosfer maka tekanan uap tersebut akan sama dengan tekanan air raksa dalam kolom setinggi 760 mmHg. Berkurangnya tekanan pada ruangan di atas cairan akan menurunkan titik didih, dan sebaliknya peningkatan tekanan di atas permukaan cairan akan menaikkan titik didih cairan tersebut (Guenther,1987).

Beberapa bahan organik tidak dapat didestilasi secara memuaskan pada tekanan atmosfer, sebab akan mengalami penguraian atau dekomposisi sempurna sebelum titik didih normal tercapai. Dengan mengurangi tekanan eksternal 0,1-30 mmHg, titik didih dapat diturunkan dan destilasi dapat berlangsung tanpa mengakibatkan terjadinya dekomposisi. Jika cairan yang disuling tidak stabil pada

kisaran suhu tertentu, atau jika titik didihnya pada kondisi normal terlalu tinggi, maka destilasi dapat dilakukan pada suhu yang direndahkan dengan menurunkan tekanan atmosfer destilasi. Teknik destilasi ini disebut destilasi vakum.

Proses destilasi dengan tekanan di bawah tekanan atmosfer, bertujuan untuk mengambil minyak *midle distillate* yang tidak terambil diproses CDU, dengan cara menarik (vacum) produk tersebut dari *long residue*, sebenarnya minyak *midle distillate* tersebut mungkin dapat dipisahkan dengan menaikkan suhu inlet kolom pada proses destilasi atmosfer.

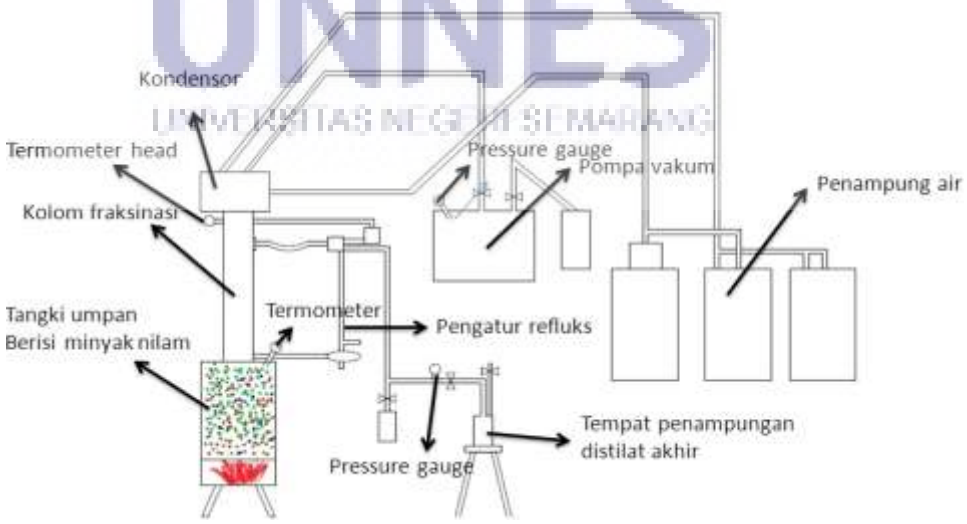
Sebagaimana dijelaskan sebelumnya bahwa minyak bumi bila dipanaskan pada suhu 370°C minyak bumi akan mengalami *cracking*, patahan yang terjadi dapat membentuk senyawa hidrokarbon tidak jenuh berupa olefin, dimana senyawa ini dalam produk minyak bumi tidak dikehendaki karena sifatnya yang tidak stabil. Untuk menyiasati supaya suhu tidak tinggi maka tekanan prosesnya yang dibuat rendah sehingga tujuan menguapkan minyak *midle distillate* dapat diuapkan pada temperatur ± 345 ^{o}C.

Long Residue hasil dari proses destilasi atmosfer dipanaskan pada preheater dan dapur sampai temperatur ±345 ^{o}C, kamudian dimasukkan dalam kolom destilasi vakum yang tekanannya ±13 mmHg. Untuk memperluas kontak uap dan cairan biasanya kolomnya dibuat lebih lebar. Untuk mendapatkan tekanan di bawah atmosfer digunakan peralatan yang disebut ejektor dan kondensor.

Dari kolom ini akan keluar produk masing-masing :

1. Top kolom berupa produk *Light Vacum Sloop* (LVS), produk ini merupakan produk yang jelek, yang biasa nya di tampung sebagai minyak sloop.

2. Di bawah *Light Vacum Sloop* (LVS) adalah produk *Light Vacum Gas Oil* (LVGO), digunakan untuk komponen *blending solar*.
3. Selanjutnya produk *Parafine Oil Distillate* (POD), produk ini adalah bahan baku bagi proses pembuatan lilin atau *Wax* di unit proses *Wax Plant*. Produk ini merupakan produk yang khusus, jadi tidak semua HVU mempunyai produk ini.
4. Produk selanjutnya adalah produk *Hight Vacum Gas Oil* (HVGO). Produk ini digunakan untuk bahan baku proses *cracking* (*Hydro Cracking Unit* / HCU). Produk POD bila tidak diolah di *wax plant* digabungkan dengan produk HVGO untuk umpan di HCU.
5. Produk *bottom* kolom HVU berupa *Short Residue* yang digunakan untuk *Fuel Oil* di dapur atau digunakan untuk aspal jalan.
6. Produk-produk tersebut keluar dari kolom kemudian diambil panasnya di preheater atau heat exchanger dan didinginkan dengan fin fan dan selanjutnya di kirim ke tangki produksi atau ke proses selanjutnya



Gambar 2.7 Skema alat destilasi fraksinasi vakum

2.8 Karakterisasi katalis Zr^{4+} -zeolit beta dan analisis produk

2.8.1 Spektroskopi difraksi sinar-X (X-Ray Difraction/XRD)

Spektroskopi difraksi sinar-X merupakan salah satu metoda karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang. Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg :

$n.\lambda = 2.d.\sin\theta$ ..... (1)

dalam hal ini = 1, 2, 3,...

Dengan λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, d adalah jarak antara dua bidang kisi, θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan n adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.

Cara kerja alat ini adalah dengan meletakkan material uji pada sampel *holder difraktometer* sinar-X. Proses difraksi sinar-X dimulai dengan menyalakan difraktometer sehingga diperoleh hasil difraksi berupa difraktogram yang menyatakan hubungan antara sudut difraksi 2θ dengan intensitas sinar-X yang dipantulkan. Jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi.

Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya.

Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS. Dalam sintesis zeolit perlu dilakukan karakterisasi dengan XRD dengan tujuan untuk mengetahui struktur kristal. Teknik difraksi sinar-X juga digunakan untuk menentukan ukuran kristal, regangan kisi, komposisi kimia dan keadaan lain yang memiliki orde yang sama.

Pengaruh pengembanan logam zirkonium aktif pada kristalinitas zeolit beta diamati melalui data XRD.

2.8.2 Metode BET (BRUNAEUR-EMMET-TELLER)

BET merupakan singkatan dari nama-nama ilmuwan yang menemukan teori luas permukaan pada suatu material. BET digunakan untuk karakterisasi permukaan suatu material yang meliputi luas permukaan (SA, m^2 /g), diameter pori (D) dan volume pori (V_{pr}, cc/g). Teori BET menjelaskan bahwa adsorbsi terjadi di atas lapisan adsorbat monolayer. Sehingga, isotherm adsorbs BET dapat diaplikasikan untuk adsorbs multilayer.

Karakterisasi bertujuan untuk mempelajari sifat fisik dan mengetahui perubahan yang terjadi setelah dilakukan pengembanan dari katalis Zr^{4+}-zeolit beta yang telah dilakukan. Pori-pori dari suatu katalis mempunyai peranan penting

dalam peningkatan luas permukaan padatan. Sifat-sifat permukaan katalis seperti luas permukaan spesifik, volume total dan rerata jejari total dapat dianalisis dengan menggunakan metode BET (*Bruner Emmert and Teller*).

Menurut teori BET, banyaknya gas yang teradsorbsi pada permukaan padatan berbanding langsung dengan luas permukaan, sehingga semakin banyak gas nitrogen yang teradsorbsi di permukaan maka luas permukaan semakin besar. Sebaliknya, jika gas nitrogen yang teradsorbsi pada permukaan padatan sedikit maka luas permukaan dari padatan juga kecil.

2.8.3 Analisis Menggunakan IR (Infra Red)

Spektrofotometer infra merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan didasarkan pada pemantulan, penyerapan, atau penerusan dari radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,8 – 500 µm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1}. Spektrum peresapan suatu zat adalah sifat dasar fisika yang khas, sehingga spektrum IR dapat digunakan untuk zat yang tidak diketahui sebelumnya dapat diketahui atau juga kadar suatu zat dalam contoh. Spektrofotometer infra merah biasa digunakan untuk tujuan analisis kualitatif yang difokuskan pada identifikasi gugus fungsi, Penggunaan untuk tujuan analisis kuantitatif hanya mungkin dilakukan untuk zat tunggal maka dari itu sangat jarang dilakukan. Sasaran analisis kualitatif spektrofotometer infra merah adalah zat-zat organik, walaupun dapat juga untuk senyawa anorganik.

Dari hasil penelitian Bulan (2004), spektra IR dari patchouli alkohol diperoleh data seperti Tabel 2.3.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Tabel 2.3 Data spektroskopi infra merah patchouli alcohol

Posisi serapan (cm^{-1})	**Karakteristik rentangan**
3600	OH – dari alkohol
3000 - 2900	C-H dari gugus $–CH_2$- dan CH_3
1465 dan 1380	$-CH_2$- dan $–CH_3$
1100 – 1000	C-O dari C-OH

Dari spektra infra merah dapat dilihat bahwa pita serapan pada 3600 cm^{-1} yang dihasilkan menunjukan adanya gugus O-H dari senyawa dan diperkuat oleh serapan pada 1100-1000 cm^{-1} . Pita serapan antara 3000 - 2900 cm^{-1} menunjukkan adanya rentangan C-H dari gugus $-CH_2$- dan $-CH_3$' ini diperkuat oleh serapan pada 1465 cm^{-1} dan 1380 cm^{-1}.

2.8.4 Analisis Menggunakan 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.

Gas kromatografi merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Gas kromatografi biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas.

Spektroskopi massa adalah suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetik seragam.

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektroskopi massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengakapi dengan struktur molekulnya.

Kromatografi gas ini juga mirip dengan destilasi fraksional, karena kedua proses memisahkan komponen dari campuran terutama berdasarkan pada perbedaan titik didih atau tekanan uap. Namun, destilasi fraksional biasanya digunakan untuk memisahkan komponen-komponen dari campuran pada skala besar, sedangkan GC dapat digunakan pada skala yang lebih kecil (mikro).

Pada metode analisis GCMS (Gas Chromatography Mass Spectroscopy) adalah dengan membaca spektra yang terdapat pada kedua metode yang digabung tersebut. Pada spektra GC jika terdapat bahwa dari sampel mengandung banyak senyawa, yaitu terlihat dari banyaknya puncak (peak) dalam spektra GC tersebut. Berdasarkan data waktu retensi yang sudah diketahui dari literatur, bisa diketahui senyawa apa saja yang ada dalam sampel.

Selanjutnya adalah dengan memasukkan senyawa yang diduga tersebut ke dalam instrumen spektroskopi massa. Hal ini dapat dilakukan karena salah satu kegunaan dari kromatografi gas adalah untuk memisahkan senyawa-senyawa dari suatu sampel. Setelah itu, didapat hasil dari spektra spektroskopi massa pada grafik yang berbeda.

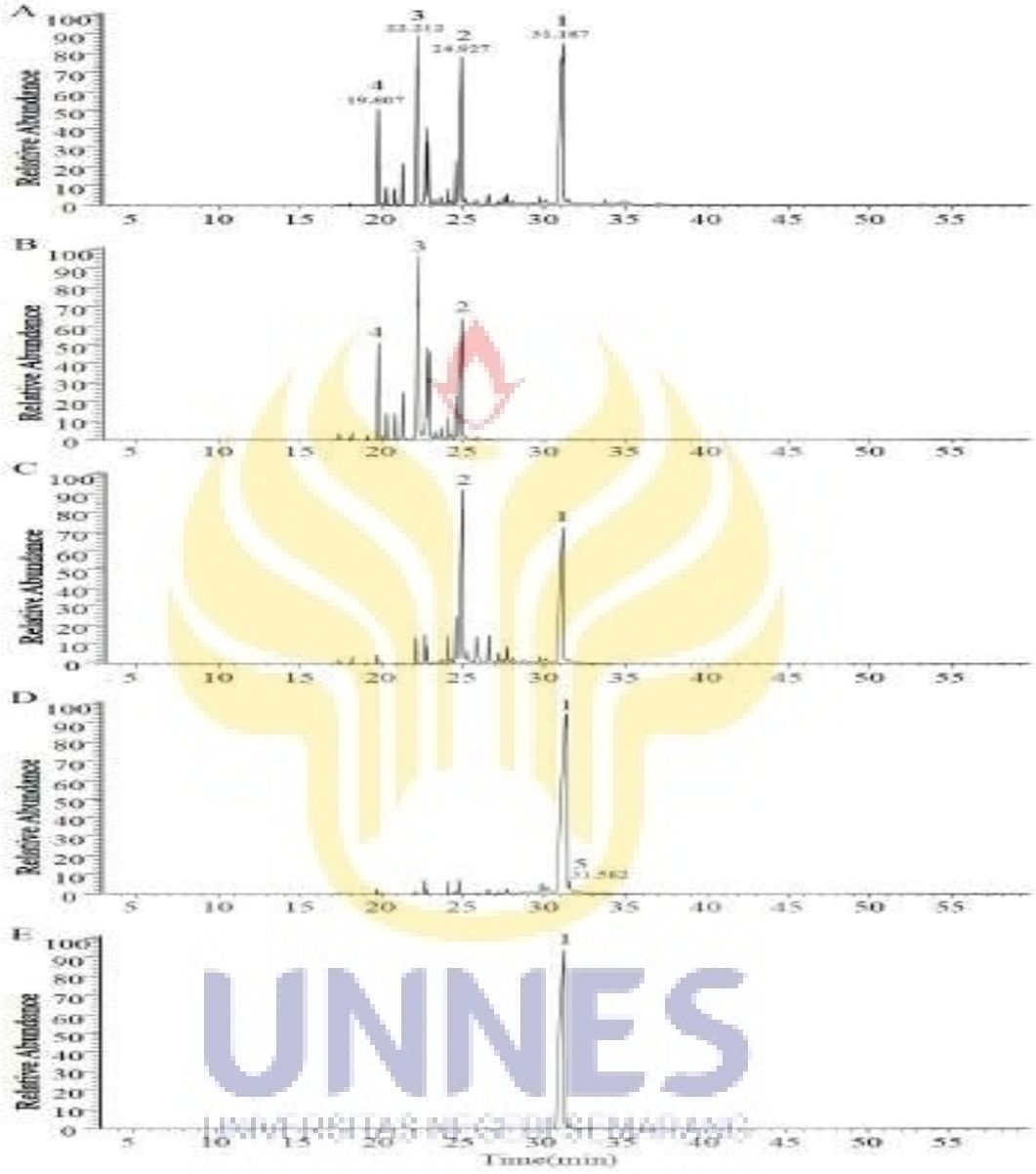
Informasi yang diperoleh dari kedua teknik ini yang digabung dalam instrumen GC/MS adalah tak lain hasil dari masing-masing spektra. Untuk spektra GC, informasi terpenting yang didapat adalah waktu retensi untuk tiap-tiap

senyawa dalam sampel. Sedangkan untuk spektra MS, bisa diperoleh informasi mengenai massa molekul relatif dari senyawa sampel tersbut.

Dari hasil penelitian Su *et al.*, (2014), kromatogram minyak nilam ditunjukkan berdasarkan Gambar 2.8. Seperti ditunjukkan dalam kromatogram dari Patchouli oil (Gambar 2.8A), masih terdapat sebagian komponen dari Patchouli oil seperti β-patchoulene, α-longipinene dan δ-guanin yang lebih rendah titik didihnya dari Patchouli alkohol. Setelah dilakukan proses destilasi fraksinasi vakum akibatnya komponen dengan titik didih lebih rendah dibandingkan Patchouli alkohol dapat menguap terlebih dahulu, dan dibagi menjadi fraksi 1 dan fraksi 2 (Gambar 2.8B, 2.8C), kemudian fraksi 3 terutama terdiri dari Patchouli alkohol diperoleh kromatogram Gambar 2.8D.

Namun, kromatogram sebagai TIC dari fraksi 3 menunjukkan ada beberapa komponen seperti longipinocarrone yang memiliki sejenis molekul bobot dan titik didih sebagai Patchouli alkohol sulit untuk dihapus dengan destilasi fraksional. konsentrasi Patchouli alkohol dalam fraksi 3 mencapai keadaan jenuh pada 15 °C. Dengan demikian, Patchouli alkohol (Gambar 2.8E) dimurnikan dengan kristalisasi pada 15 °C dari fraksi 3.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG



Gambar 2.8 Kromatogram dari Patchouli oil, fraksi 1, fraksi 2, fraksi 3 dan Patchouli alkohol murni, masing-masing ditunjukkan pada A, B, C, D, E. (Su *et al.*, 2014)

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

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

1. Konsentrasi patchouli alkohol hasil isolasi dari minyak nilam dengan metode destilasi fraksinasi pengurangan tekanan mengalami peningkatan dari kadar awal sebesar 11,43 % menjadi 34,96 %.
2. Berdasarkan hasil reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta diperoleh hasil terbaik yaitu menggunakan jenis pereaksi pengasetilasi asetil klorida. Hal ini dikarenakan asetil klorida mempunyai kereaktifan yang lebih besar dibandingkan pereaksi pengasetilasi lain.
3. Reaksi asetilasi patchouli alkohol dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta menggunakan variasi waktu reaksi yakni 3 jam, 6 jam, dan 9 jam menunjukkan bahwa waktu 9 jam merupakan waktu terbaik dari penelitian ini ditunjukkan dengan meningkatnya konsentrasi produk reaksi asetilasi. Variasi temperatur reaksi yang digunakan yakni 110 ^{o}C dan 140 ^{o}C menunjukkan bahwa temperatur reaksi yang paling baik adalah 140 ^{o}C berpengaruh terhadap peningkatan konsentrasi senyawa produk reaksi asetilasi yang dihasilkan sebesar 64,65 %.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

5.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan disarankan hal-hal sebagai berikut :

1. Perlu dilakukan modifikasi alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan agar diperoleh kadar patchouli alkohol yang tinggi kadarnya.
2. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan variasi H-zeolit beta, $ZrCl_4$, Zr^{4+} -zeolit beta untuk dapat membandingkan hasil reaksinya.
3. Pada penelitian ini belum ditunjukkan waktu dan temperatur yang optimum, sehingga penelitian lebih lanjut perlu dicari kondisi optimum reaksinya.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR PUSTAKA

Aisyah, Y., Hastuti, P., Hidayat, C. dan Sastrohamidjojo, H., 2008, *Komposisi kimia dan sifat antibakteri minyak nilam (Pogostemon cablin Benth.)*, Majalah Farmasi Indonesia, 19 (2) : 151-156

Anderson, R.J., Bendell, D.J., dan Groundwater, P.W., 2004, *Organic Spectroscopic Analysis*, Northampton, The Royal Society of Chemistry

Anshori, J.A., 2009, *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit dan Bahan Mesoporus*, Karya Tulis Ilmiah, Bandung: Universitas Padjajaran

Barrer, R.M., 1987, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, London: Academic Press

Berger, S., dan Sicker, D., 2009, *Classics in Spectroscopy*, Germany: Penerbit John Wiley and Sons

Bhatia, S.P., Letizia, C.S., and Api, A.M., 2008, Fragrance Material Review on Patchouli Alkohol, Food and Chem, *Toxico*, 46 (3) : 255-256

Bulan, R., 2004, Esterifikasi Patchouli Alkohol Hasil Isolasi Dari Minyak Daun Nilam (patchouli oil), *Skripsi*, Medan: FMIPA Universitas Sumatera Utara

Cahyono, E., M. Muchalal., Triyono dan Harno, D.P., 2010, Kinetic Study Cyclisation-Asetilation of (R)-(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite as Solid Solvent, *Indonesian Journal of Chemistry*, 10 (1) : 194-198

Corine, M.B. dan Sellier, N.M., 2004, Analysis of the essential oil of indonesian patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.) using GC/MS (EI/CI), *Journal of Essential Oil Research*, 16 (5) : 17-19

Corma, A., Navarro, M T. & Perez P J., 2012, Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorpous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective oxidation of Hydrocarbons, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2 (1) : 147-148

Fessenden, R.J., and J.S., Fessenden, 1986, *Kimia Organik Jilid 2*, Edisi 3, Terjemahan A.H. Pudjaatmaka, Jakarta : Penerbit Erlangga

Finar, I.L, 1959, *Organic Chemistry*, Volume II, John Wiley dan Sons, Inc, New York, 292-293

Geankoplis, G.J, 1983, *Transport Process and Unit Operation*, Second Edition, Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Sydney, Toronto

Guenther, E., 1949, *The Essential Oils*, volume III, Van Nostrand Company, Inc., New York, 552-575

Guenther, E., 1967, *The Essential Oil*, Vol III, Sixth ed, Van Nostrand Company, Inc., Precenton USA

Guenther, E., 1987, *Minyak Atsiri*, Diterjemahkan oleh R.S. Ketaren dan R. Mulyono, Jakarta: UI Press

Haravi, M.M., Behbahani, F.K. and Bamoharram, F.F., 2007, Acetylation of Alcohols, Phenols and Salicylic Acid By Heteropoly Acids In Acetic Anhydride: a Green and Eco-Friendly Protocol for Synthesis of Acetyl Salicylic Acid (Aspirin), *Arkivok*, 9 (51) : 123-131

Isfaroiny, R., dan Mitarlis, 2005, Peningkatan Kadar Patchouli Alkohol pada Minyak Nilam (Pogostemon cablin Benth) dengan Metode Destilasi Fraksinasi Vakum, *Berk, Penel, Hayati*., 10 (1) : 123-127

Istadi, 2010, *Jenis-Jenis Katalis*, Semarang: Catalyst Technology Lecture.

Jayakumar and Kuppuchamy, 2007, *Friedel-Crafts Acylation of 2-methoxynaphtalene with Acetyl Chloride using Zeolite H-Beta*, Universitas Teknologi Malaysia

Juan, J.C., Zhang, J., Yarmoa, M.A., 2008, *Efficient Esterification of Faty Acids with Alcohols Catalyzed by* $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ *Under Solvent-Free Condition*, China: Beijing University of Chemical Technology

Kamimura, Y., 2011, Crystallization Behavior of Zeolit Beta in OSDA-free, Seed-Assisted Synthesis, *Journal Physics Chemistry*, 11 (5) : 744-750

Ketaren, S., 1985, *Pengantar Teknologi Minyak Atsiri*, Balai Pustaka. Jakarta, 27-33, 191-204

Nasirudin, 2010, Reaksi Esterifikasi Setil Alkohol dengan Anhidrida asam asetat dalam Pelarut THF, *Tugas Akhir II*, FMIPA : Universitas Negeri Semarang

Oudejans, J.C., 1984, *Zeolite Catalyst in Some Organic Reaction*, Holland: The Netherland Foundations for Chemical Research

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Retnoningrum, D.A., Cahyono,E., dan Kusuma, E., 2014, Asetilasi Pada Fenol dan Anisol Menggunakan Anhidrida Asam Asetat Berkatalis Zr^{4+}-Zeolit Beta, *Jurnal MIPA*, 37 (2) : 163-171

Richardson, J.T., 1989, *Principles of Catalyst Development*, New York: Plenum Press

Rukmana, dan Rahmat, 2004, *Nilam Prospek Agribisnis dan Teknik Budidaya*, Percetakan Kanisius, Yogyakarta

Saputra, R., 2006, Pemanfaatan Zeolit Sintesis sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri, http://www.warmada.staff.ugm.ac.id/articles/rodhie-zeolit, [3 maret 2016]

Saputri, I., 2012, Peranan Katalis Fe^{3+}-Zeolit Beta pada Reaksi Siklisasi-Asetilasi Sitronellal Menjadi Isopulegil Asetat, *Indonesian Journal Of Chemical Science*, 1 (02) : 127-132

Sari, P.N., 2009, Analisis Ekspor Minyak Nilam Indonesia ke Amerika Serikat, *Tesis*, Fakultas Pertanian, UGM.Yogyakarta

Standar Nasional Indonesia, 2006, *Standar Minyak Nilam*, SNI: 06-2385-2006, Jakarta

Sugiyanto, K.H., dan Suyanti, R.D., 2010, *Kimia Organik Logam*, Yogyakarta: Gaha Ilmu

Trifilieff, E., 1980, Isolation of the postulated precursor of nor-patchoulenol in patchouli Leaves, *Phytochemistry*, 9 (1) : 24-34

Triyono, 2002, *Kimia Katalis*, Yogyakarta : FMIPA UGM

Tsitsishivili, G.V., T.G. Andronikashvili., G.N. Kirov, dan L.D. Filizova, 1992, *Natural Zeolites*, England: Ellis Horwood Limited

Wahyuni, E., 2004, *Pemanasan Gelombang Mikro Dalam Reaksi Asetilasi Anilin dan Turunannya di atas Alumina*, Laporan Penelitian, Bogor: Departemen FMIPA Universitas Indonesia

Wahyuningrum, R., 2012, Kinetika Reaksi Siklisasi-Asetilasi Sitronelal menjadi Isopulegil Asetat Terkatalisis Zr^{4+} -Zeolit Beta, *Skripsi*, Semarang: Unnes

Yongzhong, Z., Yungtong, H., Jaenicke, S.,dan Chuah, G.K., 2005, Cyclisation of citronellel over zirkonium zeolit beta a highly diastereoselective catalist to–isopulegol, *J Catal*, 22 (9) : 404-413

Su, Z.Q., Wu, X.L., Bao, M.J., Li, C.W., Kong, S.Z., Su, Z.R., Lai, X.P., Li, Y.C., and Chen, J.N., 2014, Isolation of (-)-Patchouli Alcohol from Patchouli Oil by Fractional Distillation and Crystallization, *Trop J Pharm Res*, 13(3) : 359-363

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG