



**EFEKTIVITAS KATALIS ZEOLIT ALAM DAN
ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI ZrO_2 PADA
REAKSI METOKSILASI α -PINENA**

SKRIPSI

disajikan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Program Studi Kimia

UNNES

oleh

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
Ittaqa Khusnul Mar'ati
4311412050

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

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis di dalam skripsi ini benar-benar hasil karya saya sendiri, bukan jiplakan dari karya tulis orang lain, baik sebagian atau seluruhnya. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam skripsi ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, 16 Januari 2017



Ittaqa Khusnul Mar'ati

4311412050

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Efektivitas Katalis Zeolit Alam dan Zeolit Alam Termodifikasi ZrO_2 pada
Reaksi Metoksilasi α -pinena

disusun oleh

Nama : Ittaqa Khusnul Mar'ati

NIM : 4311412050

telah dipertahankan dihadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi FMIPA Universitas
Negeri Semarang pada tanggal 16 Januari 2017

Panitia Ujian



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

Sekretaris

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Ketua Penguji

Drs. Er Sanghono Kusuma, M.S
NIP. 195405101980121002

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

Anggota Penguji/
Pembimbing II

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

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

- Tidak ada Kesuksesan yang didapat tanpa Kerja Keras-
- Usaha tanpa Doa adalah Kesombongan dan Doa tanpa Usaha adalah Sia-sia-
- Sabar dalam mengatasi kesulitan dan bertindak bijaksana dalam mengatasinya adalah sesuatu yang utama-

PERSEMBAHAN

Skripsi ini kupersembahkan untuk

Mama, Papa, Mbak Tata, Fafa, Beril

Teman-teman Rombel 2 Kimia 2012



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PRAKATA

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi dengan judul “*Efektivitas Katalis Zeolit Alam dan Zeolit Alam Termodifikasi ZrO_2 pada Reaksi Metoksilasi α -Pinena*”.

Penulis mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang telah membantu, baik dalam penelitian maupun penyusunan skripsi. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang.
2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang
3. Dr. Nanik Wijayati, M.Si, sebagai dosen pembimbing I yang telah membagikan ilmu, memberikan bimbingan dan arahan dengan penuh kesabaran sehingga skripsi ini dapat selesai dengan baik.
4. Nuni Widiarti, S.Pd., M.Si, sebagai dosen pembimbing II yang telah memberikan masukan dan bimbingan yang membangun dalam pelaksanaan dan penyusunan skripsi ini.
5. Drs. Ersanghono Kusuma, M.S, sebagai Penguji Utama yang telah memberikan pengarahan, saran, dan bimbingan dalam penulisan skripsi.
6. Kepala Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang beserta seluruh teknisi dan Bapak/Ibu Dosen yang telah memberikan ilmu dan saran dalam penyusunan skripsi ini.
7. Sahabat seperjuangan selama penelitian dan penyusunan skripsi, Solikhah & Rinny serta teman-teman seperjuangan Rombel 2 Kimia Angkatan 2012.
8. Semua pihak yang membantu dan tidak dapat penulis sebutkan semuanya.

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

Semarang, Januari 2017

Penulis

ABSTRAK

Mar'ati, Ittaqa Khusnul. 2016. *Efektivitas Katalis Zeolit Alam dan Zeolit Alam Termodifikasi ZrO_2 pada Reaksi Metoksilasi α -Pinena*. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Dr. Nanik Wijayati, M.Si dan Nuni Widiarti, S.Pd., M.Si.

Kata Kunci: α -pinena, metoksilasi, katalis, H-ZA, ZrO_2/ZA

Minyak terpenin Indonesia hampir seluruhnya berasal dari pohon pinus dan mengandung 65-85% α -pinena. Reaksi metoksilasi α -pinena dilakukan untuk menambah nilai jual dengan menghasilkan α -terpinil metil eter. Tujuan penelitian untuk mengetahui karakteristik dari katalis yang digunakan dan kondisi optimal pada reaksi metoksilasi α -pinena. Karakterisasi katalis meliputi kristalinitas katalis dengan XRD (*X-Ray Diffractometer*), analisis gugus fungsi dengan FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) dan analisis luas permukaan dengan SAA (*Surface Area Analyzer*) serta uji keasaman dengan metode gravimetri. Reaksi metoksilasi α -pinena dilakukan di dalam reaktor *batch* modifikasi *mixer* dengan variasi waktu (1, 2, 3, 4 jam), temperatur (40, 50, 60°C) dan jenis katalis (H-ZA, ZrO_2/ZA). Modifikasi katalis dengan mengembangkan ZrO_2 tidak merubah struktur kristal dari Zeolit Alam (H-ZA) secara signifikan. Hasil reaksi metoksilasi α -pinena dianalisis menggunakan FT-IR, GC (*Gas Chromatography*) dan GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*). Kondisi optimum reaksi metoksilasi α -pinena menggunakan katalis H-ZA yaitu pada temperatur 40°C, waktu 1 jam dengan selektivitas sebesar 64,73%. Waktu dan temperatur berpengaruh terhadap dalam reaksi metoksilasi α -pinena. Katalis ZrO_2/ZA lebih efektif digunakan pada reaksi metoksilasi α -pinena dibandingkan dengan katalis H-ZA berdasarkan aktivitas katalitiknya.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRACT

Mar'ati, Ittaqa Khusnul. 2016. *Effectiveness of Natural Zeolite Catalysts and Modified Zeolite of ZrO₂ in Reaction Methoxylation of α -pinene*. Bachelor Thesis. Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Dr. Nanik Wijayati, M.Si and Nuni Widiarti, S.Pd., M.Si.

Keywords: α -pinene, methoxylation, catalyst, H-ZA, ZrO₂/ZA

Indonesia turpentine oil is almost entirely derived from pine trees and contains 65-85% α -pinene. Methoxylation reaction of α -pinene do to add value to produce α -methyl ether terpinil. The aim of research to determine the characteristics of the catalyst used and the optimal reaction conditions metoksilasi α -pinene. Characterization of catalysts include catalyst crystallinity by XRD (X-ray diffractometer), analysis of functional groups by FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and surface area analysis by SAA (Surface Area Analyzer) as well as acidity test by gravimetric method. Methoxylation reaction of α -pinene carried out in a batch reactor modification mixer with variation of time (1, 2, 3, 4 hours), temperature (40, 50, 60°C) and the type of catalyst (H-ZA, ZrO₂/ZA). Modification of the catalyst with ZrO₂ elicits not alter the crystal structure of Zeolite (H-ZA) significantly. Results of methoxylation reactions α -pinene were analyzed using FT-IR, GC (Gas Chromatography) and GC-MS (Gas Chromatography Mass Spectrometry). The optimum conditions methoxylation reaction of α -pinene using H-ZA catalyst at a temperature of 40°C, 1 hour with a selectivity of 64.73%. Time and temperature influence on the methoxylation reaction of α -pinene. The catalyst ZrO₂/ZA more effectively used in the methoxylation reaction of α -pinene compared with the catalyst H-ZA is based on catalytic activity.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR ISI

PERNYATAAN	ii
PENGESAHAN	iii
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	iv
PRAKATA	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1	1
PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Manfaat.....	4
BAB 2	5
TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Minyak Terpentin.....	5
2.2 Katalis Zeolit.....	7
2.3 α -Terpinil metil eter.....	10
2.4 Reaksi Pembuatan Eter.....	10
2.5 Zirkonium (Zr).....	11
2.6 Preparasi, Aktivasi, dan Modifikasi Zeolit.....	13
2.7 Karakterisasi.....	15

BAB 3	20
METODE PENELITIAN	20
3.1 Variabel Penelitian	21
3.2 Alat dan Bahan	21
3.3 Prosedur Penelitian	22
BAB 4	26
HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1 Analisis Senyawa α -pinena	26
4.2 Preparasi Katalis	28
4.3 Karakterisasi Katalis	33
4.4 Analisis Hasil Reaksi Metoksilasi α -pinena	39
BAB 5	49
SIMPULAN DAN SARAN	49
5.1 Simpulan	49
5.2 Saran	50
DAFTAR PUSTAKA	51
LAMPIRAN	55

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 Sifat fisik α -pinena	26
4.2. Interpretasi kromatogram GC α -pinena	27
4.3. Interpretasi Spektrum IR α -pinena.....	28
4.4. Perbandingan Intensitas dari katalis H-ZA dan ZrO_2/ZA pada sudut 2θ	35
4.5. Luas permukaan katalis H-ZA dan ZrO_2/ZA	36
4.6. Keasaman total (amoniak) pada Katalis H-ZA dan ZrO_2/ZA	39
4.7. Kadar senyawa hasil metoksilasi α -pinena	40
4.8. Hasil konversi α -pinena pada reaksi metoksilasi dengan katalis H-ZA.....	40
4.9. Selektivitas senyawa patchouli alkohol dengan variasi waktu dan temperatur menggunakan katalis H-ZA	42
4.10. Selektivitas senyawa patchouli alkohol pada temperatur $40^\circ C$ dengan variasi waktu dan menggunakan katalis H-ZA	43
4.11. Kadar senyawa hasil metoksilasi senyawa α -pinena pada $T=60^\circ C$ dan waktu reaksi 4 jam dengan variasi katalis.....	44
4.12. Hasil konversi dan selektivitas senyawa patchouli alkohol pada $T=60^\circ C$ dan waktu reaksi 4 jam dengan variasi katalis	45

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
4.1. Hasil analisis GC α -pinena.....	27
4.2. Spektrum IR α -pinena	28
4.3. Zeolit alam Malang (a) sebelum dan (b) setelah perlakuan awal.....	29
4.4. Dekomposisi kation NH_4^+ pada zeolit.....	31
4.5. Zeolit alam aktivasi dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2	32
4.6. Difraktogram dari katalis H-ZA.....	33
4.7. Difraktogram dari katalis H-ZA dan ZrO_2/ZA	34
4.8. Spektrum IR katalis H-ZA dan katalis ZrO_2/ZA	37
4.9. Konversi α -pinena pada reaksi metoksilasi dengan variasi waktu dan temperatur dengan katalis H-ZA	41
4.10. Selektivitas senyawa patcholi alkohol pada waktu 4 jam dengan variasi temperatur dan menggunakan katalis H-ZA	42
4.11. Selektivitas senyawa patcholi alkohol pada temperatur 40°C dengan variasi waktu dan menggunakan katalis H-ZA	43
4.12. Spektrum IR (a) senyawa α -pinena (b) dan senyawa hasil reaksi metoksilasi α -pinena	46
4.13 Mekanisme reaksi α -pinena menjadi patcholi alkohol.....	47

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Kerja Penelitian.....	55
2. Pembuatan Larutan	60
3. Dokumentasi	61
4. Hasil Analisis Katalis	62
5. Hasil Analisis Senyawa α -Pinena	69
6. Hasil Analisis Metoksilasi α -Pinena	71
7. Hasil Analisis Metoksilasi α -Pinena Terbaik dengan GC-MS.....	85



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Jenis pohon pinus di Indonesia penghasil minyak terpenin hampir seluruhnya berasal dari *Pinus merkusi* (Sastrohamidjojo, 2002). Minyak terpenin Indonesia mengandung 65-85% α -pinena, kurang dari 1% kamfena, 1-3% β -pinena, 10-18% 3-carena dan 1-3% limonena (Fleig, 2005). Rumus kimia dari minyak terpenin adalah $C_{10}H_{16}$. Minyak terpenin umumnya digunakan sebagai bahan tambahan pada industri kosmetik (parfum), pembasmi serangga, antijamur dan desinfektan, serta industri farmasi (Aguirre *et al.*, 2005).

α -pinena merupakan salah satu komponen yang memiliki kadar terbesar didalam minyak terpenin. Senyawa α -pinena atau 2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]-2-heptena dengan rumus molekul $C_{10}H_{16}$ adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik (Sastrohamidjojo, 2002). Untuk mendapatkan nilai tambah yang tinggi dari α -pinena, banyak dilakukan melalui proses katalitik, seperti isomerisasi epoksidasi dan isomerisasi oksida pinena, hidrasi dan hidroisomerisasi, esterifikasi, eterifikasi, serta alkilasi (Catrinescu *et al.*, 2015).

Reaksi metoksilasi atau eterifikasi merupakan salah satu yang digunakan untuk mendapatkan nilai tambah dari α -pinene. Reaksi metoksilasi adalah reaksi pembuatan senyawa eter dengan menggunakan ion ketoksi. Dari reaksi tersebut dihasilkan senyawa α -terpinil metil eter. Senyawa α -terpinil metil eter ini bisa

dimanfaatkan sebagai flavours dan aroma untuk parfum dan produk kosmetik, sebagai bahan tambahan untuk obat-obatan dan bahan kimia pertanian, dan juga digunakan dalam industri makanan. Senyawa ini mempunyai aroma seperti buah jeruk, sehingga dapat dimanfaatkan secara komersial (*Catrinescu et al.*, 2015).

Pada sintesis α -terpinil metil eter penggunaan katalis sangat berpengaruh. Katalis merupakan zat yang ditambahkan pada suatu reaksi kimia yang berjalan sangat lambat dengan tujuan agar reaksi tersebut berjalan dengan cepat (Triyono, 2002). Berdasarkan jenisnya, katalis dibedakan menjadi 2, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

Katalis Homogen yaitu apabila katalis yang digunakan memiliki fase yang sama dengan fase zat pereaksi. Keuntungan dari katalis homogen adalah kespesifikannya dan tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. Kerugian dari katalis homogen adalah sulitnya katalis ini untuk dipisahkan dari produknya dan penggunaan asam kuat cair sebagai katalis homogen tidak dianjurkan dalam industri karena dapat menyebabkan korosi dan merusak lingkungan. Sebagai gantinya, digunakan katalis heterogen (Kumar, *et al.*, 2014).

Katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase yang berbeda dengan pereaksi yang dikatalisisnya setelah reaksi berlangsung (*Adhiati et al.*, 2014). Kerugian dari katalis heterogen yaitu kadang kala diperlukan suhu dan tekanan yang lebih tinggi (Massel, 2001). Keuntungan dari katalis heterogen yaitu lebih mudah dipisahkan dari fase cair, katalis heterogen juga tidak berbahaya bagi lingkungan dan katalis ini dapat digunakan kembali (Triyono, 2002). Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan katalis heterogen, salah satunya zeolit alam.

Zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam. Harga zeolit alam jauh lebih murah daripada zeolit sintetis. Zeolit alam memiliki kristalinitas yang tidak terlalu tinggi, ukuran porinya sangat beragam, aktivitas katalitiknya rendah dan mengandung banyak pengotor (Lestari, 2010). Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi dengan logam aktif, salah satunya adalah logam Zr. Logam zirkonium merupakan logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan promotor yang dapat meningkatkan kinerja katalis. Zirkonium mempunyai titik leleh yang tinggi (2700°C), sehingga membuatnya lebih stabil terhadap panas tinggi (Sugiyarto, 2010).

Beberapa penelitian tentang sintesis α -terpinil metil eter yang telah dilakukan diantaranya Lyons (1977) mengenai sintesis senyawa α -terpinil metil eter dengan reaksi alkilasi menggunakan katalis homogen asam pekat, namun penelitian tersebut jika dilakukan dalam skala industri dapat menimbulkan korosi, kerugian ekonomi, dan menyebabkan masalah lingkungan akibat dari penggunaan katalis asam pekat. Catrinescu *et al* (2015) melakukan selektifitas metoksilasi α -pinena menjadi α -terpinil metil eter dengan katalis berbasis tanah liat menghasilkan konversi dan selektivitas sebesar 65%. Matos *et al* (2014) melakukan metoksilasi α -pinena dengan karbon berukuran mikro dan mesopori seperti Cnorit, CMN, dan CB menghasilkan peningkatan aktivitas katalitik dari Cnorit>CMN>CB dengan konversi tertinggi 60%.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka penulis melakukan sintesis α -terpinil metil eter dengan reaksi metoksilasi menggunakan katalis Zeolit Alam dan Zeolit Alam yang termodifikasi ZrO_2 .

1.2 Rumusan Masalah

Dengan melihat latar belakang diatas, maka dapat dirumuskan masalahnya antara lain :

1. Bagaimana karakteristik katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2 yang digunakan pada reaksi metoksilasi α -pinena?
2. Bagaimana kondisi optimal dari reaksi metoksilasi α -pinena menggunakan katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2 ?

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini, antara lain :

1. Untuk mengetahui karakteristik katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2 yang digunakan pada reaksi metoksilasi α -pinena
2. Untuk mengetahui kondisi optimal dari reaksi metoksilasi α -pinena menggunakan katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2

1.4 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini, antara lain :

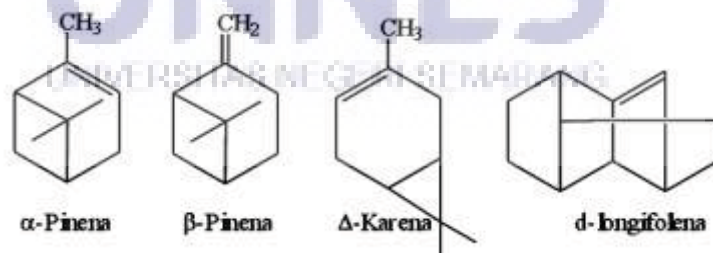
1. Memberikan informasi tentang karakteristik katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2 yang digunakan pada reaksi metoksilasi α -pinena
2. Memberikan informasi tentang kondisi optimal dari reaksi metoksilasi α -pinena dengan katalis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi ZrO_2

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Terpentin

Minyak terpentin berasal dari hasil penyulingan getah jenis pohon yang tergolong dalam genus pinus. Minyak terpentin merupakan cairan yang tidak berwarna dan berbau khas terpentin. Di Indonesia jenis pohon pinus penghasil minyak terpentin hampir seluruhnya berasal dari *Pinus merkusii Jungh et de Vr* (Sastrohamidjojo, 2002). Minyak terpentin Indonesia mengandung 65-85% α -pinena, kurang dari 1% kamfena, 1-3% β -pinena, 10-18% 3-carena dan 1-3% limonena (Fleig, 2005). Rumus kimia dari minyak terpentin adalah $C_{10}H_{16}$. Minyak terpentin umumnya digunakan sebagai bahan tambahan pada industri kosmetik (parfum), pembasmi serangga, antijamur dan desinfektan, serta industri farmasi (Aguirre *et al*, 2005). Struktur penyusun minyak terpentin disajikan dalam Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur penyusun minyak terpentin (Haneke, 2002)

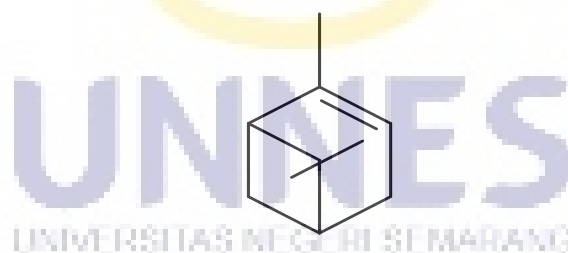
Sifat minyak terpentin disajikan dalam Tabel 2.1 :

Tabel 2.1 Sifat Minyak Terpentin (Haneke, 2002)

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

Harga jual minyak terpentin cukup rendah, biasanya digunakan untuk bahan industri cat dan pernis. Komponen-komponen dalam minyak terpentin, seperti α -pinena dan kamfena dapat dikembangkan sebagai bahan industri sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomisnya.

Senyawa α -pinena merupakan komponen utama dari minyak terpentin. Senyawa α -pinena atau 2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]-2-heptena dengan rumus molekul C₁₀H₁₆ adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpentin. Rumus struktur α -pinena terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksana (Sastrohamidjojo, 2002). Struktur α -pinena disajikan pada Gambar 2.2.

Gambar 2.2. Struktur α -pinena (Nuritasari, 2013)

Senyawa α -pinena merupakan senyawa organik dari golongan senyawa terpen dan termasuk ke dalam senyawa alkena yang mengandung cincin reaktif karena adanya ikatan rangkap dan dapat ditemukan pada berbagai minyak pohon jenis konifer terutama pinus. Senyawa α -pinena didapatkan dari hasil isolasi minyak terpentin dengan destilasi pengurangan tekanan (Aguirre *et al.*, 2005).

Senyawa α -pinena mempunyai kegunaan yang penting sebagai pembuat lilin, sintesis kamfer, pembuatan geraniol dan sebagainya.

Senyawa α -pinena memiliki sifat-sifat fisik yang disajikan pada Tabel 2.2 :

Tabel 2.2. Sifat fisik α -pinena (Sastrohamidjojo, 2002)

Sifat	Keterangan
Massa molekul	136,2
Titik lebur	-64°C, 209 K, -83F
Titik didih	155°C, 428 K, 311F
Berat jenis	0,864 g/ml

2.2 Katalis Zeolit

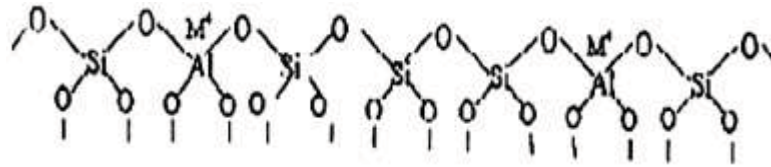
Katalis merupakan zat yang ditambahkan pada suatu reaksi kimia yang berjalan sangat lambat dengan tujuan agar reaksi tersebut berjalan dengan cepat (Triyono, 2002). Berdasarkan jenisnya, katalis dibedakan menjadi 2, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis Homogen yaitu apabila katalis yang digunakan memiliki fase yang sama dengan fase zat pereaksi. Keuntungan dari katalis homogen adalah kespesifikannya dan tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi. Kerugian dari katalis homogen adalah sulitnya katalis ini untuk dipisahkan dari produknya dan penggunaan katalis homogen asam kuat kurang ramah lingkungan (Kumar, *et al.*, 2014). Sedangkan, katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase yang berbeda dengan pereaksi yang dikatalisisnya setelah reaksi berlangsung (Adhiati *et al.*, 2014). Katalis heterogen pada umumnya merupakan katalis yang berupa oksida logam. Katalis heterogen biasanya berbentuk padatan yang dilapiskan pada permukaan padatan atau diimbakan (impregnasi) pada suatu reaktan. Kerugian dari katalis heterogen yaitu kadang kala diperlukan suhu dan tekanan yang lebih tinggi (Massel, 2001).

Keuntungan dari katalis heterogen yaitu lebih mudah dipisahkan dari fase cair, katalis heterogen juga tidak berbahaya bagi lingkungan dan katalis ini dapat digunakan kembali (Triyono, 2002). Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan katalis heterogen, salah satunya zeolit.

Zeolit merupakan kelompok mineral alumina silikat yang pertama kali ditemukan tahun 1756 oleh mineralogi dari Swedia bernama Baron Axel Cronstedt dan telah dipelajari oleh mineralogi selama lebih dari 200 tahun. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen, dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin sehingga terbentuk mineral-mineral zeolit (Setyawan, 2002). Mineral zeolit merupakan kelompok mineral aluminium silikat terhidrasi dengan rumus empirik :



dimana L adalah logam alkali dan alkali tanah terutama Na dan Ca), m, x, y, dan z adalah bilangan 2 sampai 10, sedangkan n adalah koefisien dari H₂O. Struktur kerangka zeolit dibangun oleh tetrahedral (SiO₄)⁴⁻ dan tetrahedral (AlO₄)⁵⁻ yang terikat melalui jembatan atom-atom oksigen sedemikian rupa membentuk kerangka tiga dimensi terbuka yang mengandung rongga. Rongganya berisi kation logam yang dapat dipertukarkan, seperti Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, dan lain-lain serta dapat mengikat molekul air (Lestari, 2010). Gambar struktur kerangka zeolit disajikan pada Gambar 2.3.



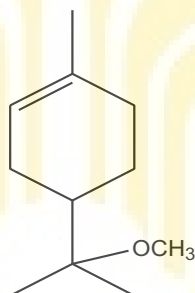
Gambar 2.3 Struktur kerangka zeolit (Lestari, 2010)

Berdasarkan jenisnya zeolit dibedakan menjadi dua macam, yaitu zeolit sintetis dan zeolit alam. Pada penelitian ini digunakan katalis zeolit alam. Zeolit alam merupakan mineral seperti klinoptilolit, mordenit, phillipsit, chabazit dan leumontit. Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam (Lestari, 2010).

Zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam. Dengan demikian harganya jauh lebih murah daripada zeolit sintetis. Zeolit alam memiliki kristalinitas yang tidak terlalu tinggi, ukuran porinya sangat tidak beragam, aktivitas katalitiknya rendah dan mengandung banyak pengotor. Keberadaan pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, absorben, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi terlebih dahulu. Selain untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat pada zeolit alam, proses aktivasi zeolit juga ditujukan untuk memodifikasi sifat-sifat dari zeolit, seperti luas permukaan dan keasaman. Luas permukaan dan keasaman yang meningkat akan menyebabkan aktivitas katalitik dari zeolit meningkat. Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Lestari, 2010).

2.3 α -Terpinil metil eter

Senyawa α -terpinil metil eter atau 1-methyl-4-[alpha-methoxy-isopropyl]-1-cyclohexene bisa dimanfaatkan sebagai flavours dan aroma untuk parfum dan produk kosmetik, sebagai bahan tambahan untuk obat-obatan dan bahan kimia pertanian, dan juga digunakan dalam industri makanan. Senyawa ini mempunyai aroma seperti buah jeruk, sehingga dapat dimanfaatkan secara komersial (Catrinescu *et al*, 2015). α -terpinil metil eter merupakan produk utama dari reaksi metoksilasi dengan penggunaan katalis (Matos *et al*, 2014). Struktur α -terpinil metil eter disajikan pada Gambar 2.4.

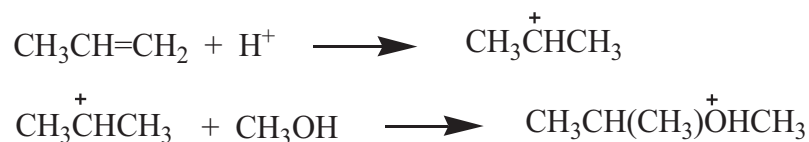


Gambar 2.4. Struktur α -terpinil metil eter (Matos *et al*, 2014)

2.4 Reaksi Pembuatan Eter

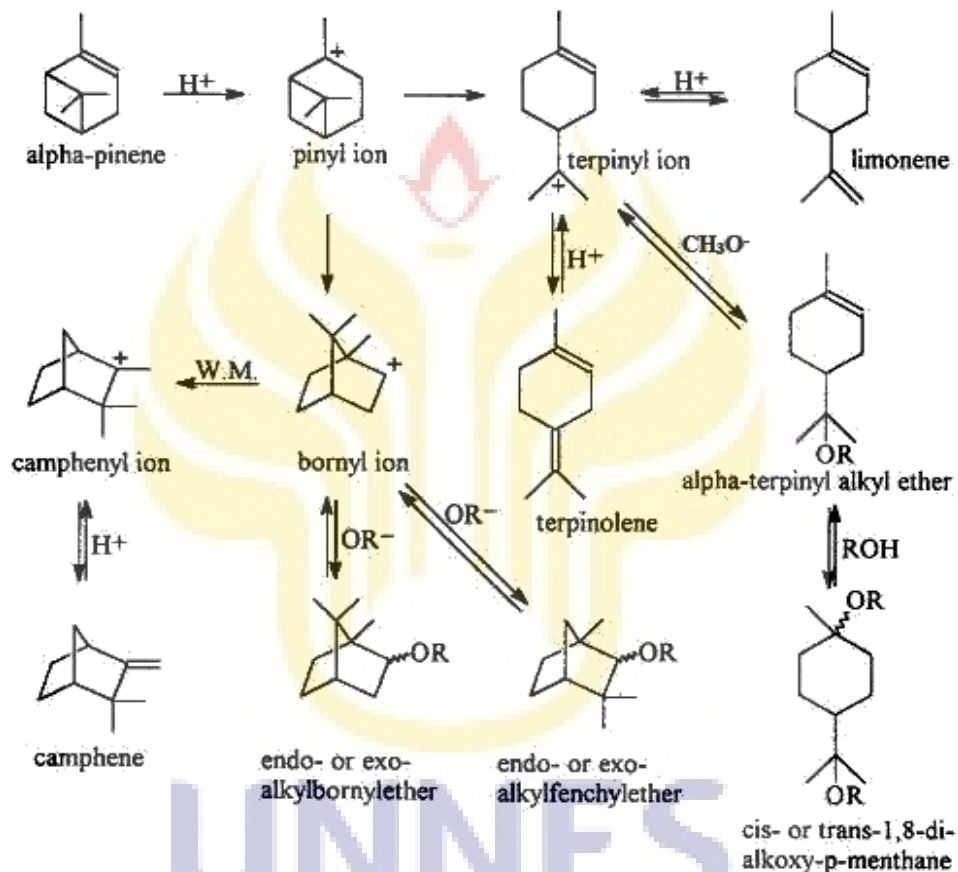
Adisi elektrofilik alkohol ke alkena

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



Katalis asam diperlukan agar reaksi ini dapat berjalan. Biasanya merkuri trifluoroasetat ($\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$) digunakan sebagai katalis (Heitmann, 2002).

Reaksi metoksilasi atau eterifikasi adalah reaksi pembuatan senyawa eter dengan menggunakan ion metoksida. Dari reaksi tersebut dihasilkan senyawa α -terpinil metil eter. Mekanisme reaksi metoksilasi pada α -pinena disajikan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Mekanisme reaksi metoksilasi α -pinena (Hensen, 1997)

2.5 Zirkonium (Zr)

Zirkonium termasuk golongan IV B yang juga disebut golongan dalam unsur transisi yaitu unsur blok d yang konfigurasi elektronnya diakhiri oleh sub kulit d. Zirkonium dengan nomor atom 40 merupakan golongan IV B dan mempunyai orbital 4d yang belum penuh. Zirkonium dapat dijadikan 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 (Sugiyarto, 2010).

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. Logam zirkonium merupakan logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan promotor yang dapat meningkatkan kinerja katalis. 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 (Sugiyarto, 2010). Karakteristik Zirkonium disajikan dalam Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Karakteristik Zirkonium (Sugiyarto, 2010)

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

Logam Zirkonium sudah banyak digunakan sebagai katalis untuk berbagai reaksi dengan pengemban zeolit alam maupun zeolit beta. Kusumawati (2015) melakukan reaksi esterifikasi butanol dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta. Konversi terbesar yang didapatkan oleh penelitian tersebut adalah 53%. Handayani (2015) melakukan reaksi isomerisasi menggunakan katalis Zr^{4+} /zeolit alam. Konversi terbesar yang didapatkan dalam penelitian tersebut adalah 9,24 %. Hal tersebut dikarenakan katalis yang digunakan memiliki luas permukaan yang kecil serta temperatur pada saat kalsinasi diduga kurang maksimal untuk meningkatkan sifat permukaan katalis.

2.6 Preparasi, Aktivasi, dan Modifikasi Zeolit

Untuk memperoleh zeolit dengan kemampuan daya serap, daya tukar ion maupun daya katalis dari zeolit yang maksimal diperlukan beberapa perlakuan, antara lain :

2.6.1 Preparasi Zeolit

Tahap ini bertujuan untuk memperoleh ukuran produk yang sesuai dengan tujuan penggunaan. Preparasi ini terdiri atas tahap peremukan sampai penggerusan (Muthiah, 2014)

2.6.2 Aktivasi

Proses aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu secara fisis dan kimiawi. Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Pemanasan dalam oven biasanya pada suhu 300-

400°C (untuk skala laboratorium). Aktivasi secara kimia dilakukan dengan larutan asam H₂SO₄ atau basa NaOH dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit pada jangka waktu tertentu, kemudian dicuci dengan air sampai netral dan selanjutnya dikeringkan (Muthiah, 2014).

2.6.3 Modifikasi Zeolit

Modifikasi zeolit bertujuan untuk mengubah struktur kerangka zeolit, mengubah kation pengganti, mengubah struktur kerangka zeolit, dan untuk meningkatkan Si/Al serta memperluas permukaan (Muthiah, 2014). Situs aktif katalis inilah yang telah mengadsorpsi reaktan. Ketika reaktan telah teradsorpsi pada permukaan, reaktan mampu bereaksi untuk membentuk produk. Untuk itu berlaku asumsi :

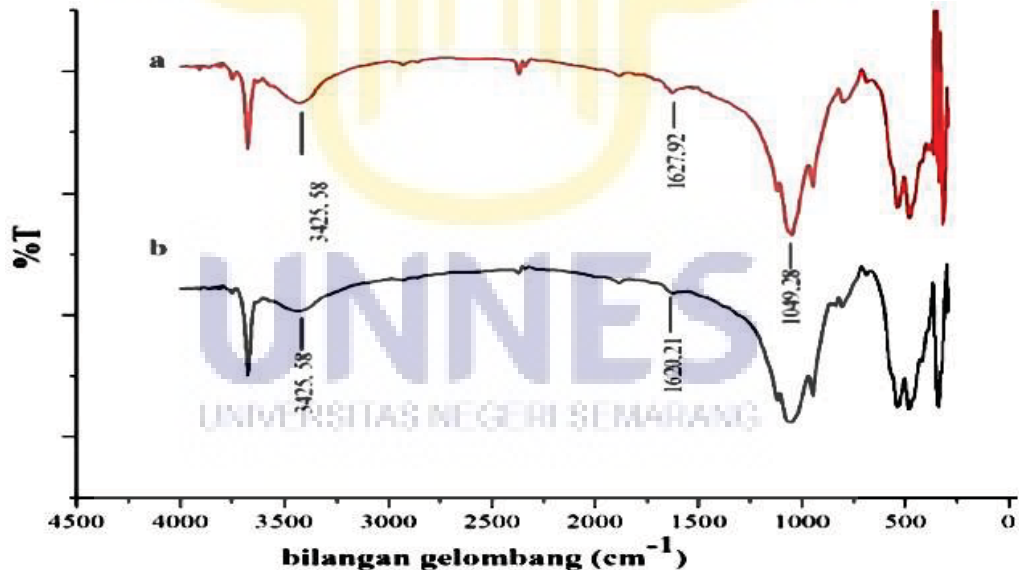
1. situs aktif pada permukaan katalis seragam dan memiliki tingkat energi yang sama,
2. maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada situs aktif
3. molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif,
4. reaksi antara terjadi setelah kedua reaktan tersebut teradsorpsi pada permukaan katalis (Cahyono, 2004).

2.7 Karakterisasi

2.7.1 Analisis Gugus Fungsi dengan Spektrofotometer Inframerah

Prinsip FTIR adalah serapan dari senyawa dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul. Radiasi IR yang umumnya dipakai untuk analisis instrumental adalah daerah bilangan 4000-670 cm^{-1} . Bentuk dan struktur molekul menjadi penentu terjadinya interaksi radiasi IR dengan molekul. Hanya molekul diatomik tertentu misalnya H_2 , N_2 , dan O_2 yang tidak dapat mengadsorpsi IR karena vibrasi dan rotasinya tidak menghasilkan perubahan momen dipol (Sunardi, 2007).

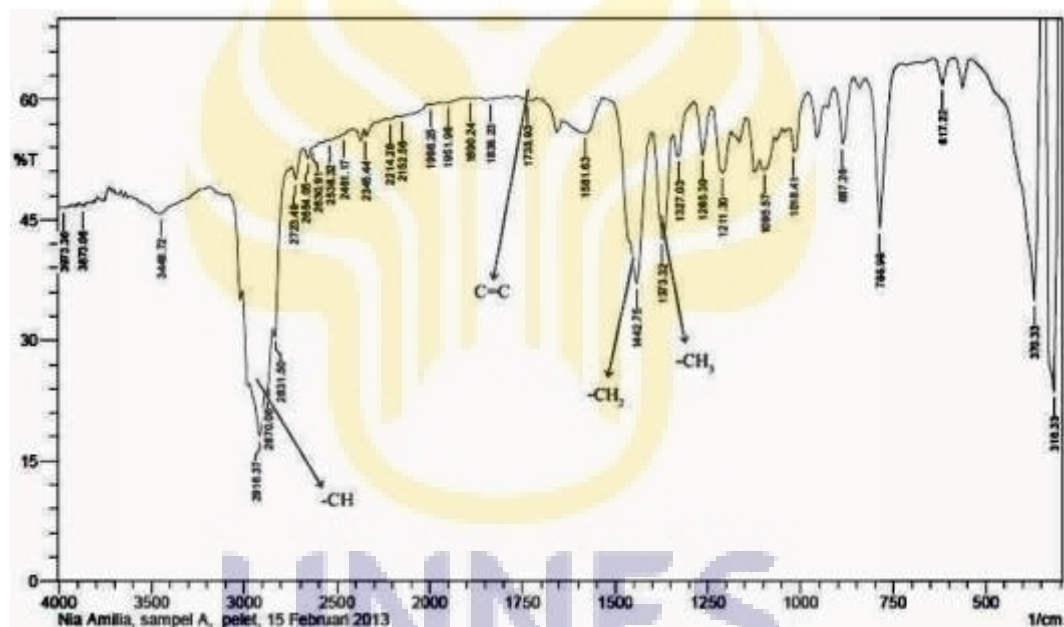
Contoh spektra IR dari zeolit alam, Zr^{4+} /zeolit alam, dan α -pinena yang disajikan dalam Gambar 2.6.1 dan Gambar 2.6.2 (Handayani, 2015):



Gambar 2.6.1 Spektra IR dari Zr^{4+} /zeolit alam (a) dan zeolit alam (b)

Gambar 2.6.1 menjelaskan bahwa zeolit mempunyai puncak transmittan yang khas pada bilangan gelombang $\pm 1100 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur Si-O-Si atau Si-O-Al, pada puncak 850-700 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk Si-O, dan pada

puncak $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk Al-O, sedangkan puncak $3650\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur dari gugus O-H dan pada puncak $\pm 1600\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk gugus O-H dari molekul H_2O yang terserap (Nurhayati, 2015). Secara spektroskopis, zeolit dapat diamati pada rentang bilangan gelombang $1300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Panjang gelombang tersebut merupakan daerah utama serapan ikatan tetrahedral dari komponen utama penyusun zeolit yaitu SiO_4 dan AlO_4 (Taffarel & Rubio, 2010).



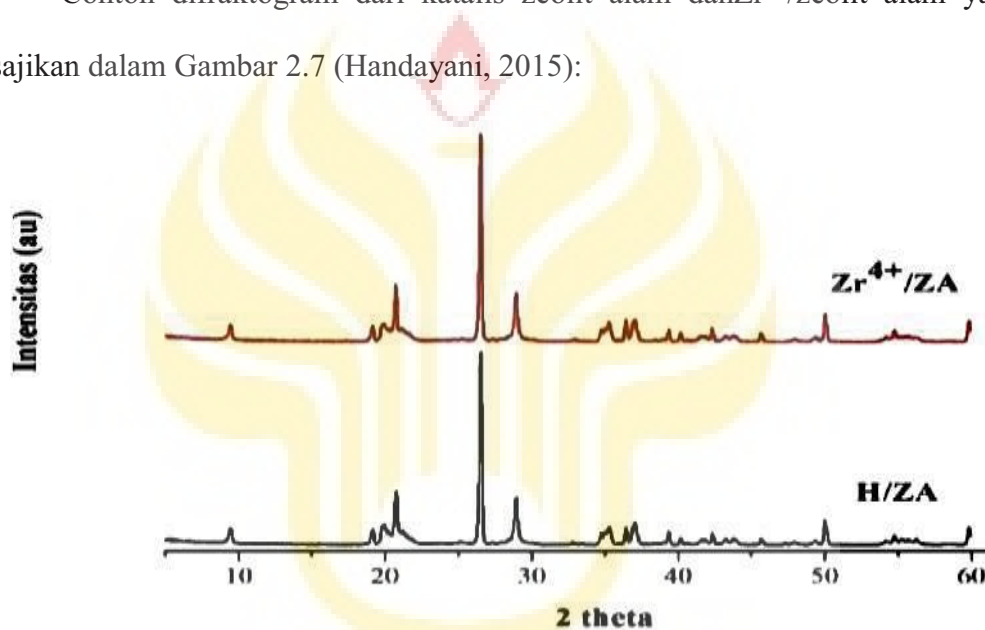
Gambar 2.6.2 Spektra IR dari α -pinena (Amilia, 2013)

Puncak-puncak karakteristik dari α -pinena seperti pada Gambar 2.6.2 terlihat pada bilangan gelombang $2916,37\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan serapan C-H alkana, $1735,93\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan gugus C=C alkena, $1442,75\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan CH_2 , dan $1373,32\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan CH_3 (Amilia, 2013).

2.7.2 Analisis Kristalinitas Katalis dengan XRD (*X-Ray Diffraction*)

Difraksi sinar-X merupakan suatu teknik yang digunakan untuk mengidentifikasi adanya kristalinitas di dalam material-material benda dan serbuk, dan untuk menganalisis sifat-sifat struktur (seperti ukuran butir, fasa komposisi orientasi kristal, dan cacat kristal) dari tiap fasa (Zakaria, 2003).

Contoh difraktogram dari katalis zeolit alam dan Zr^{4+} /zeolit alam yang disajikan dalam Gambar 2.7 (Handayani, 2015):



Gambar 2.7. Perbandingan difraktogram Zr^{4+} /ZA dan H/ZA

Gambar 2.7 menunjukkan pola difraktogram dari H/ZA dan Zr^{4+} /ZA yang terlihat hampir sama, sehingga tidak terjadi perubahan struktur padatan secara signifikan setelah dilakukan pengembunan logam (Handayani, 2015).

2.7.3 Analisis Luas Permukaan dengan SAA (*Surface Area Analyzer*)

Pengukuran luas permukaan zat padat dengan alat *Surface Area Analyzer* merupakan metode adsorpsi gas. Adsorpsi yang terjadi termasuk jenis adsorpsi fisik dan merupakan jenis adsorpsi system gas padat. Adsorpsi gas dengan zat

padat berlangsung pada temperatur nitrogen cair (-196°C). Luas permukaan padatan meliputi luas permukaan eksternal (makroskopik) dan internal (mikroskopik). Luas permukaan internal meliputi semua pori-pori yang kecil, celah dan rongga. Sedangkan luas permukaan eksternal hanya permukaan luarnya saja (Nurwijayadi, 1998). Hasil penelitian dari luas permukaan katalis zeolit alam dan Zr^{4+} /zeolit alam disajikan pada Tabel 2.4 (Handayani, 2015):

Tabel 2.4. Hasil penelitian dari katalis zeolit alam dan Zr^{4+} /zeolit alam

Jenis katalis	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Rerata jejari pori (Å)	Volume pori (cc/g)
H/ZA	3,010	157,7	$2,37 \times 10^{-2}$
Zr^{4+} /ZA	3,100	163,8	$2,54 \times 10^{-2}$

Tabel 2.4 diatas menunjukkan bahwa diameter pori-pori zeolit meningkat setelah dilakukan impregnasi logam. Rata-rata diameter pori pada katalis mengindikasikan adanya pori-pori ukuran mikropori dan mesopori yang baik digunakan untuk pembentukan hidrokarbon rantai pendek (Handayani, 2015).

2.7.4 Analisis Konsentrasi Suatu Senyawa dengan GC

Kromatografi pada dasarnya merupakan metode pemisahan yang melibatkan dua macam fasa, yaitu fasa gerak (*mobile phase*) dan fasa diam (*stationary phase*). Dalam kromatografi gas yang bertindak sebagai fasa gerak adalah gas, sedangkan yang berfungsi sebagai fasa diam adalah suatu padatan. (Endahroyani, 2009). Prinsip kerja kromatografi gas adalah sampel diinjeksikan ke dalam injektor, sampel yang telah diuapkan masuk ke dalam kolom, kemudian komponen tersebut terdistribusi dalam keseimbangan antara fasa diam dan fasa gerak. Di dalam kolom akan terjadi pemisahan komponen cuplikan. Setelah

melewati kolom, komponen yang keluar dari kolom diterima oleh detektor dan dideteksi oleh detektor, sinyalnya akan terekam oleh rekorder dalam bentuk kromatogram (Widiarti, 2011). Handayani (2015) melakukan isolasi minyak terpentin menghasilkan α -pinena dengan kadar tertinggi yaitu 94,21%.

2.7.5 Analisis Struktur Molekul dengan GC-MS

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

BAB 5

SIMPULAN DAN SARAN

5.1 Simpulan

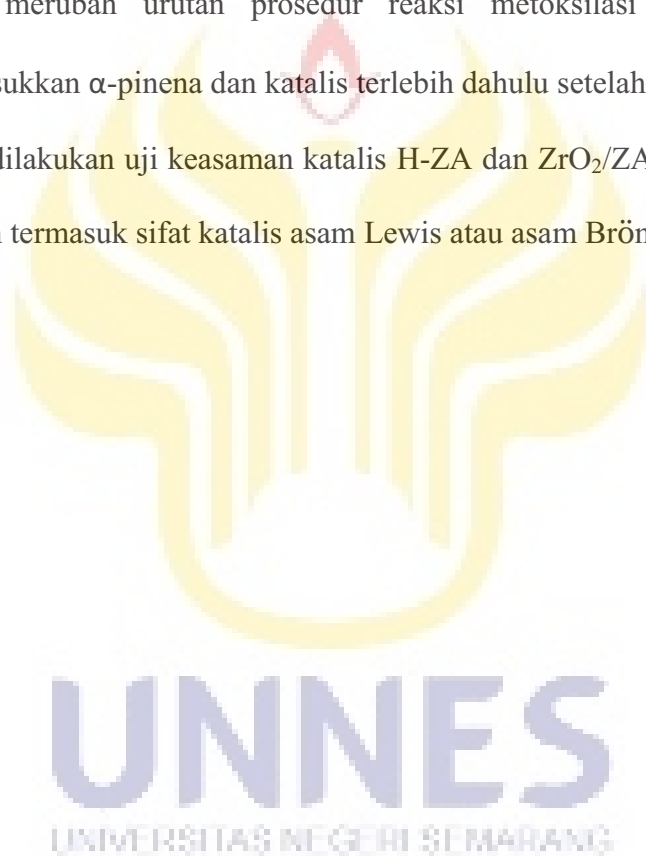
Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa :

1. Karakteristik katalis zeolit alam (H-ZA) dan zeolit alam yang termodifikasi ZrO_2 (ZrO_2/ZA) tidak memberikan perubahan yang signifikan berdasarkan analisis XRD, BET, FTIR dan juga uji keasaman total dengan amoniak.
2. Waktu reaksi, temperatur dan jenis katalis berpengaruh terhadap hasil reaksi metoksilasi α -pinena. Semakin lama waktu reaksi yang dilakukan dan temperatur semakin tinggi, konversi α -pinena dan selektivitas patchouli alkohol mengalami kenaikan dan kemudian menurun. Kondisi optimum reaksi metoksilasi α -pinena menggunakan katalis H-ZA yaitu pada temperatur reaksi $40^\circ C$, waktu reaksi 1 jam dengan selektivitas sebesar 64,73%. Katalis ZrO_2/ZA lebih efektif digunakan pada reaksi metoksilasi α -pinena dibandingkan dengan katalis H-ZA jika dilihat dari aktivitas katalitiknya.

5.2 Saran

Berdasarkan kajian pengaruh waktu, temperatur dan jenis katalis reaksi metoksilasi α -pinena yang telah dilakukan, maka dapat diberikan saran sebagai berikut:

1. Perlu dilakukan variasi pengadukan dengan menggunakan microwave
2. Perlu merubah urutan prosedur reaksi metoksilasi α -pinena dengan memasukkan α -pinena dan katalis terlebih dahulu setelah itu baru metanol.
3. Perlu dilakukan uji keasaman katalis H-ZA dan ZrO_2/ZrO_2 untuk mengetahui apakah termasuk sifat katalis asam Lewis atau asam Brønsted



DAFTAR PUSTAKA

- Adawiyah, R., dan N. Wijayati. 2015. Hidrasi α -pinena Menjadi α -terpineol dengan Katalis Zeolit Alam & TCA/Zeolit Alam. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 4(2): 127-131.
- Adhiati, T.S., K. Siadi, Latifah. 2014. Sintesis alfa-Terpineol melalui Reaksi Hidrasi alfa-Pinena menggunakan katalis zeolit alam. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 3(2): 130-134.
- Aguirre, M.R., De la Torre - Sa'enz, L., Flores, W.A., Robau-Sa'nchez, A., and Elgue'zabal, A. 2005. Synthesis of terpineol from α -pinene by homogeneous acid catalysis. *Catalysis Today*, 107-108 : 310-314.
- Agustina, M., E. Kusumo, Sudarmin. 2013. Uji Aktivitas Senyawa Hasil Hidrasi α -pinena terhadap *Bacillus cereus*. *Indonesian Journal of Chemical Science*. (2): 136-141.
- Amilia, N., K. Siadi, & Latifah. 2013. Pengaruh Temperatur pada reaksi hidrasi α -pinena menjadi α -terpineol terkatalis zeolit alam teraktivasi. *Jurnal Sains Dasar 2.2*. Yogyakarta.
- Aziza, F.N. 2013. *Pemanfaatan Zeolit Alam Teraktivasi Ammonium Nitrat (NH_4NO_3) untuk menurunkan Salinitas Air Sumur Payau*. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang
- Cahyono, E., E. Kusumo, & Sudarmin. 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi-Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*. Laporan Penelitian. Semarang: FMIPA UNNES
- Catrinescu C, C Fernandes, P Castilho, C Breen. 2015. Selective methoxylation of α -pinena to α -terpinyl methyl ether over Al^{3+} ion-exchanged clays. *Applied catalysis A : General* 489. 171-179
- Damayanti, E. 2011. *Isomerisasi Senyawa α -Pinena Oksida Menggunakan Zeolit Alam Teraktivasi*. Skripsi. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Endahroyani, C. 2009. *Uji Aktivitas Katalis $Fe_2O_3/TS-1$ pada Reaksi Hidroksilasi Fenol*. Tesis. Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh November: Surabaya
- Fessenden, Ralp J., dan Joan S Fessenden. 2005. *Kimia Organik Jilid 1 Edisi Ketiga*. Jakarta : Erlangga.
- Fleig, H. 2005. Turpentine. *chap. 14, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, Weinheim*.

- Handayani, T, N. Wijayati, Harjono. 2015. Pengaruh Waktu dan Temperatur pada reaksi Isomerisasi α -pinena menggunakan katalis Zr^{4+} /Zeolit Alam. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 4(3): 234-239.
- Handoko, D.S.P. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis. *Jurnal Ilmu Dasar*, 3(2): 103-109.
- Haneke, K.E. 2002. Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sufit Turpentine). *Review of Toxicological Literature*. Nort Carolina: Integrated Laboratory Systems.
- Hendayana, S., A. Kadarohman, A.A. Sumarna, A. Supriatna. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Semarang: IKIP Semarang Press
- Hensen K., C. Mahaim, W.F. Holderich. 1997. Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General* 149: 311-329.
- Kumar, Vipin & A.K. Agarwal. 2014. A Review On Catalytic Terpene Transformation Over Heterogeneous Catalytic. *International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences*. 1(4): 78-88
- Kusumawati, A., K. Siadi, E. Cahyono. Reaksi Esterifikasi Butanol dengan Asam Asetat Terkatalisis Zr^{4+} -Zeolit Beta (*Cocos nucifera*). *Indonesian Journal of Chemical Science*. 4(3): 163-167.
- Lestari, D.Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Lyons, J.E. and P. Hosler. 1977. Ger. Patent 2 706 879.
- Majid, A.B, W. Trisunaryanti, Y. Priastomo, E. Febriyanti, S. Hasyiyati, A. Nugroho. 2012. Karakterisasi dan Uji Katalitik Zeolit Alam Indonesia pada Hidrorengkah Ban Bekas dengan Preparasi Sederhana. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. Surabaya: Unesa.
- Massel, R.I. 2001. *Chemical Kinetics and Catalysis 10th edition*. Canada: John Wiley and Sons, Ins
- Matos, I., M.F. Silva, R. Ruiz-Rosas, J. Vital, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.E. Castanheiro, I.M. Fonseca. 2014. Methoxylation of α -pinene over mesoporous carbons and microporous carbons: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 199. 66-73.
- Muthiah, S. 2014. *Aktivitas Katalis Zr^{4+} -Zeolit Beta pada Reaksi Asetilasi 2-Metoksinaftalena dengan Anhidrida Asam Asetat*. Skripsi. FMIPA Universitas Negeri Semarang: Semarang.
- Nurhayati, N.D. 2015. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Cu/zeolit dengan Metode Presipitasi. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VII*. Surakarta.

- Nuritasari, A.L. 2013. *Pengaruh Katalis Zeolit Alam dalam Reaksi Hidrasi α -pinena menjadi α -terpineol*. Skripsi. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang: Semarang.
- Nurwijayadi, 1998. *Petunjuk Praktikum Metalurgi Bahan Bakar Nuklir Pengukuran Luas Muka*, Pusat Pendidikan dan Latihan Badan Tenaga Atom Nasional, Yogyakarta
- Rahayu, P., S. Priatmoko, S. Kadarwati. 2013. Konversi Minyak Sawit menjadi Biogasoline menggunakan Katalis Ni/Zeolit Alam. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2(2): 102-107.
- Rahman, Atta ur. 1995. *Studies in Natural Product Chemistry*. Netherlands: Elsevier Science B.V.
- Rilian, M. 2009. *Transformasi Minyak Jarak Menjadi Senyawa Metil Ester Menggunakan Katalis Padatan Asam Dan Basa Dengan Reaktor Fixed Bed Distilasi Reaktif*. Skripsi. Depok: FMIPA Universitas Indonesia
- Santi, D. 2013. Modifikasi Zeolit Alam Sebagai Katalis dan Uji Aktivitas Katalis Dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Kulit Jambu Mete (*Anacardium Occidentale*) Menjadi Biogasoline dan Biodiesel. *Istech*, 5(2): 104-108.
- Sastrohamidjojo, H. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. Yogyakarta: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada.
- Setyawan. 2002. Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis. *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 3 No.2.
- Sibarani, L.K. 2012. *Preparasi, Karakterisasi, Dan Uji Aktifitas Ni-Cr/Zeolit Alam Pada Proses Perengkahan Limbah Plastik Menjadi Fraksi Bensin*. Skripsi. Depok: FMIPA Universitas Indonesia.
- Soenarjo, S, T. Martati, M. Winanti, A. Wirasti. 2012. Studi Pengikatan Cd-(II) Pada Resin Anorganik TiO₂ dan ZrO₂ secara Spektrofotometri Ultraviolet. *Jurnal Penelitian*. Jakarta: Fakultas Farmasi Universitas Pancasila
- Sugiyarto, K.H. & Suyanti, R.D. 2010. *Kimia Organik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Sunardi. 2007. *Penuntun Praktikum Analisa Instrumen*. Universitas Indonesia
- Taffarel, S.R., dan J. Rubio. 2010. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering* 23. 771-779.
- Treacy, M.M.J. and Higgins, J.B. 2001. *Collection Of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites*. edisi ke-4. International Zeolite association.
- Trisunaryanti, W. 2009. *Zeolit Alam Indonesia: Sebagai Absorben dan Katalis dalam Mengatasi Masalah Lingkungan dan Krisis Energi*. Yogyakarta:

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gajah Mada.

- Triyono. 2002. *Kimia Katalis*. Yogyakarta: FMIPA UGM.
- Vogel. 1994. *Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik (edisi 4)* (A. Hidayana P & L. Setiono, Penerjemah). Jakarta: EGC
- Widiarti, N. 2011. *Aktivitas Katalitik CuO/TS-1 pada Reaksi Hidroksilasi Benzene*. Tesis. Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya.
- Widiarti, N. 2012. Pengaruh Penambahan Oksida CuO terhadap Karakteristik CuO/TS-1 sebagai Katalis Alternatif pada Reaksi Oksidasi Benzene menjadi Fenol. *Saintekno*, 10(2): 133-140.
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., dan Kurniyasih, D. 2006. Utilisasi TiO₂-Zeolit dan Sinar UV untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red, *Berkala MIPA*, 16 (3).
- Wijayanto, W. 1999. *Sintesis dan Karakterisasi Katalis Ni-Zeolit*. Skripsi. Semarang. FMIPA Universitas Diponegoro.
- Wiyono, B., S. Tachibana, dan D. Tinambuan. 2006. Chemical Composition of Indonesia Pinus merkussi Turpentine Oil, Gum Oleoresins dan Rosins from Sumatra and Java. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 9(1).7-14
- Wulandari, I., M.F. Rahman, E.D Iftitah. 2013. Pengaruh Variasi Jumlah Mol Asetonitril Terhadap Produk Sintesis Senyawa Organonitrogen Berbasis A-Pinena Hasil Isolasi Dari Minyak Terpentin. *Kimia Student Journal*, vol. 2 no 1, pp. 303-309.
- Zakaria. 2003. *Analisis Kandungan Mineral Magnetik pada Batuan Beku Dari daerah Istimewa Yogyakarta dengan Metode X-Ray Diffraction*. Skripsi. Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Kendari : Universitas Haluoleo.