

## Modifikasi Zeolit Alam dan Uji Aktivitas Katalitiknya pada Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena

A W Fadhilah<sup>✉</sup>, E Cahyono, S Hadisaputro

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang, Indonesia

### Info Artikel

#### Sejarah Artikel:

Diterima 11 August 2018

Disetujui 23 September 2018

Dipublikasikan 1 October 2018

#### Keywords:

*modified zeolite, Zr<sup>4+</sup>-natural zeolite acetylation, 1,3-dihydroxybenzene, 2,4-dihydroxyacetophenone*

### Abstrak

Zeolit alam biasa digunakan pada reaksi-reaksi senyawa organik. Untuk mendapatkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi, diperlukan modifikasi zeolit alam pada reaksi asilasi 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa aromatik keton yakni 2,4-dihidroksi asetofenon. Modifikasi tersebut dilakukan dengan mengembangkan zeolit pada suatu logam. Logam zirkonium merupakan unsur logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik, sebagai pendukung dan promotor. Pada penelitian ini, dianalisis pengaruh waktu dan karakteristik katalis zeolit alam termodifikasi pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena. Zeolit alam yang berasal dari Malang diaktivasi dengan perlakuan asam dan garam menjadi katalis H-zeolit alam. Preparasi katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam dilakukan dengan metode pertukaran ion dengan kalsinasi pada 400°C selama 4 jam. Karakterisasi katalis meliputi kristalinitas katalis menggunakan metode difraksi sinar-X, morfologi dan komposisi komponen logam dengan scanning electron microscopy, dan keasaman katalis dengan metode spektroskopi Infra Red piridin. Proses reaksi asetilasi menggunakan reaktor batch dengan variasi waktu reaksi 6, 8, dan 10 jam. Analisis produk menggunakan high performance liquid chromatography untuk mengetahui kadar dan jumlah senyawa. Aktivitas terbaik dihasilkan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzana menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam selama 8 jam yang menghasilkan senyawa target yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon sebanyak 35,03%.

### Abstract

Natural zeolite is commonly used in the reactions of organic compounds. To obtain high activity and selectivity, modification of natural zeolite in the acylation reaction 1,3-dihydroxybenzene to become an aromatic ketone compound, namely 2,4-dihydroxy acetophenone is required. The modification is done by developing zeolite with a metal. Zirconium metal is a transition metal element that is widely used in catalytic processes as a support and promoter. In this study, the influence of time and characteristics of modified natural zeolite catalysts on the acetylation reaction of 1,3-dihydroxybenzene is analyzed. Effect of time and natural zeolite modified characteristics as catalyst in acetylation of 1,3-dihidroksibenzena were analyzed. Natural zeolite from Malang activated by treatment with acid and salt as H-natural zeolite catalyst. Preparation of Zr<sup>4+</sup>-natural zeolit catalyst using ion exchange method with calcination at 400°C for 4 hours. Characterization of catalysts include crystallinity using X-ray diffraction, morphology and composition of the metal components using scanning electron microscopy, and the acidity of the catalyst using pyridine IR spectroscopy method. Acetylation reaction process using a batch reactor with reaction time variations 6, 8, and 10 hours. Product analysis using high performance liquid chromatography to determine the concentration and amount of the compounds. Best activity result is 1,3-dihidroksibenzana acetylation reaction using catalysts Zr<sup>4+</sup>- natural zeolit for 8 hours yielding the target compound, namely 2,4-dihidroksiasetofenon as much as 35.03%.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:

E-mail: annisfadhilah@gmail.com

ISSN 0215-9945

## PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa aromatik keton merupakan senyawa antara (*intermediate*) yang penting dan banyak digunakan dalam industri farmasi, *fragrance*, agrokimia, dan lain-lain. Menurut Tetsuro *et al.* (2012) beberapa derivat senyawa aromatik keton dapat diisolasi dari bahan alam. Senyawa aromatik keton yang diperoleh dari bahan alam merupakan metabolit sekunder, sehingga jumlahnya sangat sedikit dan sulit diperoleh dalam keadaan murni.

Salah satu senyawa aromatik keton yang menjadi senyawa intermediet pada industri farmasi adalah 2,4-dihidroksiasetofenon dari asilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena dalam sintesis derivat benzopiran pada tahap asetilasi. Penggunaan  $\text{AlCl}_3$  sebagai katalis asetilasi memberikan beberapa masalah, yaitu toksisitas, berbahaya dalam penanganannya, dan susah mengisolasi produk (Purbaningtias & Prasetyoko *et al.* 2011). Procházková *et al.* (2012) menyatakan bahwa katalis berbasis zeolit merupakan kelompok katalis yang paling menjanjikan untuk reaksi asilasi.

Menurut Hegedus (1987) logam-logam yang diimbangkan ke dalam zeolit akan menyebabkan luas permukaan relatif besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaksi berjalan cepat. Hal ini juga didukung Sugiyanto & Suyanti (2010), bahwa logam zirkonium merupakan unsur logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan promotor.

Situs asam Lewis pada zeolit alam termodifikasi  $\text{Zr}^{4+}$  diharapkan memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik seperti katalis asam Lewis homogen  $\text{AlCl}_3$ . Pada penelitian ini akan digunakan zeolit alam teraktivasi asam dan zeolit alam termodifikasi ion  $\text{Zr}^{4+}$  sebagai katalis asam Lewis heterogen pada reaksi asilasi 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa aromatik keton yang diharapkan yaitu 2,4-dihidroksi asetofenon sebagai upaya untuk memanfaatkan dan

memberi nilai tambah pada potensi zeolit alam Indonesia yang murah dan melimpah.

## METODE PENELITIAN

Preparasi katatalis zeolit alam mengacu pada prosedur yang dilakukan oleh Huda (2008) yang dimodifikasi. Bongkahan zeolit alam dihaluskan hingga lolos ayakan 100 mesh. Hasil ayakan dikeringkan dari air dengan pemanasan dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Sebanyak 100 gram zeolit alam 100 mesh direndam dalam 250 mL HF 1% selama 15 menit dan direndam kembali ke dalam 250 mL HCl 3 M selama 30 menit, kemudian dikeringkan. Setiap 20 gram zeolit alam teraktivasi dimasukkan dalam 250 mL larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3M. Campuran diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya campuran dicuci dan disaring dalam corong *buchner* dengan air mengalir hingga bebas ion klorida ( $\text{Cl}^-$ ). Sampel dikeringkan kembali dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 3 jam, kemudian dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 4 jam dalam tanur kalsinasi dengan dialiri gas  $\text{N}_2$ . Hasil dari proses ini disebut H-Zeolit Alam atau H-ZA.

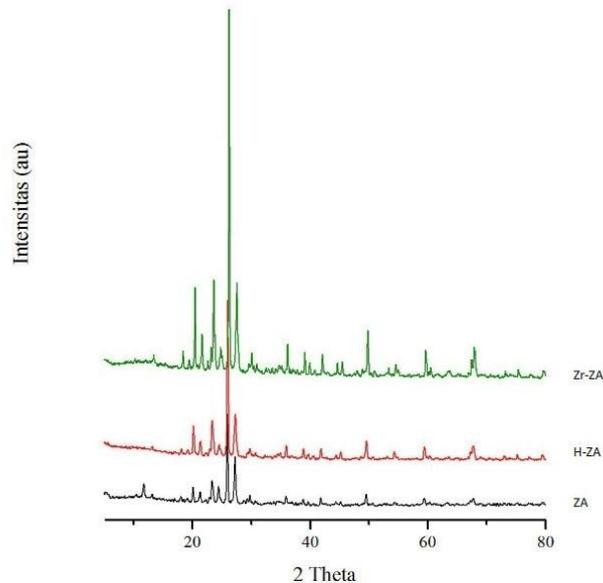
H-zeolit alam direndam dalam larutan  $\text{ZrCl}_4$  0,1M. Campuran diaduk dan dipanaskan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  dengan pengaduk magnet hingga semua pelarut menguap dan dikalsinasi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Hasil dari proses ini disebut  $\text{Zr}^{4+}$ -Zeolit Alam ( $\text{Zr}^{4+}$ -ZA). Zeolit yang diperoleh dikarakterisasi dengan *scanning electron microscopy* (SEM), *x-ray diffraction* (XRD), dan spektrometer IR piridin.

Sebanyak 2 gram katalis dilarutkan dalam 15,8 ml anhidrida asetat (0,27 mol) dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan refluks, termometer, dan pelindung pemanas tabung. Dengan menjaga panas campuran, kemudian ditambahkan resorsinol (11g; 0,1 mol) dan diaduk dengan kecepatan konstan 500 rpm. Larutan dipanaskan pada penangas minyak temperatur dijaga konstan pada  $159^\circ\text{C}$ . Setelah 6 jam (atau pada 8 jam dan 10 jam) pemanasan dihentikan berarti reaksi yang

dilakukan telah selesai. Hasil reaksi asilasi dipisahkan dari katalis. Filtrat ditambahkan dengan 50% larutan asam klorida. Larutan merah gelap yang terbentuk ditempatkan di dalam penangas es dan kemudian disaring. Endapan dicuci asam klorida 30% dan dianalisis dengan HPLC.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis terhadap karakter katalis dilakukan menggunakan instrumen XRD PW Philips dengan panjang gelombang 1,54056 Å yang melibatkan kondisi operasi radiasi Cu pada 40,0 kV dengan arus 30 mA. Difraktogram zeolit dan zeolit termodifikasi ditampilkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Difraktogram katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam (Zr-ZA), H-zeolit alam (H-ZA) dibandingkan dengan zeolit alam tanpa modifikasi (ZA)

Gambar 1 menampilkan informasi bahwa zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini memiliki kandungan mayoritas mordenit, yang ditunjukkan dengan munculnya puncak-puncak khusus pada kisaran sudut difraksi ( $2\theta$ ) yaitu 22,20; 25,63; 26,25; dan 27,67 (Treacy & Higgins 2001). Hasil tersebut sesuai juga dengan dengan penelitian Lestari (2010) yang menyatakan bahwa zeolit alam Malang memiliki struktur mordenit yang tercampur dengan klinoptilolit.

Puncak- puncak difraktogram yang selalu muncul tinggi dan adanya tiga puncak yang memiliki  $d$  dan  $2\theta$  yang hampir sama seperti ditunjukkan pada Tabel 1 memberikan informasi bahwa sifat dasar kristal katalis H-zeolit alam dan  $Zr^{4+}$ -zeolit alam tidak berubah. Pergeseran puncak yang tidak signifikan menunjukkan bahwa zeolit alam tanpa modifikasi yang kemudian diaktivasi menjadi katalis H-zeolit alam dan dimodifikasi menjadi  $Zr^{4+}$ -zeolit alam tidak mengalami banyak perubahan struktur kristal.

**Tabel 1.** Interpretasi harga  $d$  dan  $2\theta$  puncak-puncak terkuat dari difraktogram

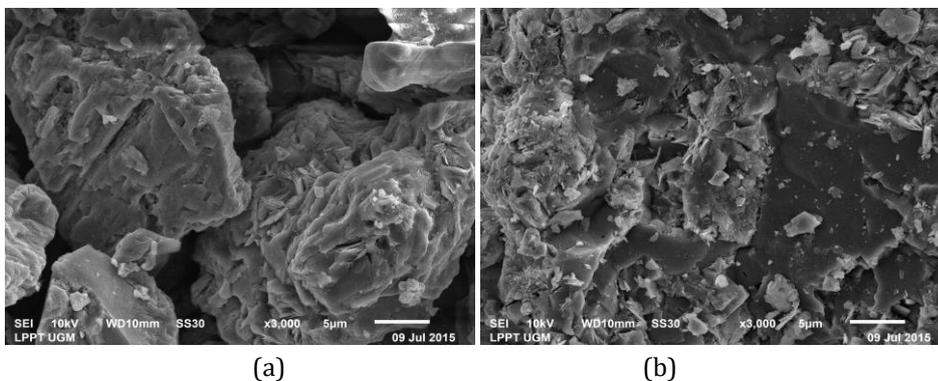
Zeolit alam		Katalis H-zeolit alam		Katalis Zr <sup>4+</sup> -zeolit alam	
$2\theta$	$d(\text{Å})$	$2\theta$	$d(\text{Å})$	$2\theta$	$d(\text{Å})$
23,4162	3,7959	23,4293	3,7938	23,6509	3,7588
25,9558	3,4300	26,0077	3,4233	26,2679	3,3899
27,2645	3,2682	27,2975	3,2644	27,5737	3,2323

**Tabel 2.** Perbandingan intensitas difraktogram zeolit alam, katalis H-Zeolit Alam, dan Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam

zeolit alam		H-zeolit alam		Zr <sup>4+</sup> -zeolit alam	
$2\theta$	intensitas	$2\theta$	intensitas	$2\theta$	Intensitas
23,4162	143	23,4293	223	23,6509	629
25,9559	598	26,0077	1048	26,2679	2557
27,2645	307	27,2975	277	27,5737	591

Tabel 2 menunjukkan bahwa modifikasi yang dilakukan meningkatkan kristalinitas zeolit alam. Berdasarkan intensitas difraktogramnya zeolit alam tanpa modifikasi memiliki kristalinitas yang cenderung kecil, namun setelah dilakukan aktivasi dengan

perlakuan asam, kristalinitasnya meningkat, dan semakin meningkat dengan modifikasi pertukaran ion Zr<sup>4+</sup>. Zeolit alam yang telah dimodifikasi dengan pertukaran ion H<sup>+</sup> dengan Zr<sup>4+</sup> mengalami penataan ulang kristal sehingga tingkat kristalinitas meningkat.



**Gambar 2.** Hasil Analisis SEM pada (a) katalis H-zeolit alam dan (b) Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam

Analisis SEM dilakukan dengan pembesaran 3.000x seperti ditampilkan pada Gambar 2. Dari Gambar 2 tersebut, dibandingkan dengan katalis H-zeolit alam,

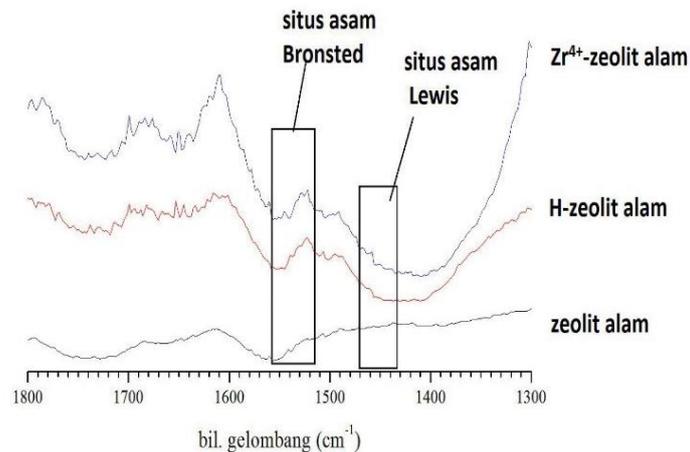
ukuran kristal zeolit setelah pengembangan logam zirkonium tampak lebih kecil, sehingga hal ini berpengaruh pada volume pori pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam yang lebih besar.

**Tabel 3.** Komposisi H-zeolit alam dan Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam

Komponen	H-zeolit alam	Zr <sup>4+</sup> -zeolit alam
	Massa (%)	Massa (%)
C	26,84	15,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,26	11,09
SiO <sub>2</sub>	58,11	64,88
FeO	2,72	2,74
ZnO	0,89	0,79
ZrO <sub>2</sub>	3,19	4,78

Tabel 3 adalah data komposisi katalis dari hasil analisis dengan XRF. Peningkatan komponen ZrO<sub>2</sub> 3,19% pada H-zeolit alam menjadi 4,78% pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam adalah sebesar 1,59%. Hal tersebut telah menunjukkan adanya proses pertukaran ion H<sup>+</sup> pada H-zeolit

alam dengan Zr<sup>4+</sup> dari ZrCl<sub>4</sub>. Proses pertukaran ion juga mengakibatkan penurunan rasio Si/Al. Pada katalis H-zeolit alam besarnya rasio Si/Al adalah 7,035 sedangkan pada katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam adalah 5,850.

**Gambar 3.** Spektra IR adsorpsi uap piridin

Gambar 3 dan Tabel 4 adalah hasil analisis katalis dengan IR piridin. Data tersebut menunjukkan bahwa terjadi peningkatan situs asam, baik Lewis maupun Bronsted pada zeolit alam yang semula nol, menjadi 0,001050 pada H-zeolit alam dan 0,002159 pada Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam. Aktivasi dengan asam meningkatkan situs

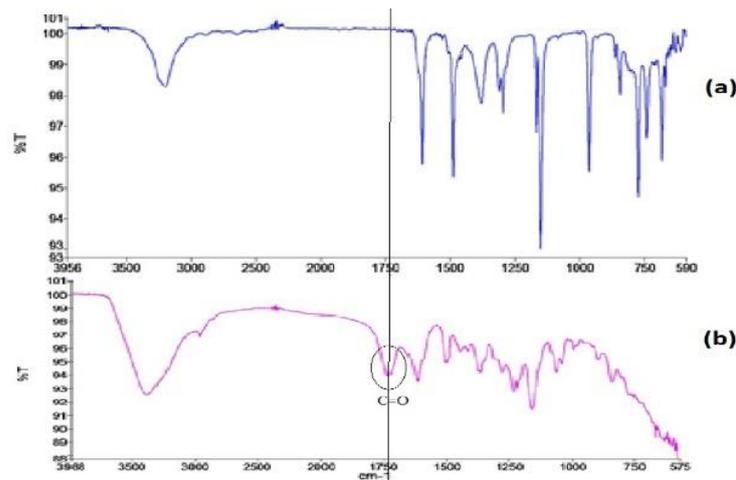
asam zeolit alam, demikian juga pengembangan zeolit alam dengan ion logam Zr<sup>4+</sup> semakin meningkatkan situs asam katalis. Hal ini sesuai dengan Anderson & Boudart (1983), bahwa pada katalis dengan situs asam, semakin banyak situs asal Lewis dan Bronsted, maka semakin baik katalis tersebut.

**Tabel 4.** Jumlah situs asam berdasarkan adsorpsi piridin

Nama sampel	massa sampel (gr)	luas pellet (cm <sup>2</sup> )	jenis sisi asam	range bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Jumlah situs asam permukaan
Zr <sup>4+</sup> -ZA	0,0377	0,785	Lewis Bronsted	1437-1454 1541-1548	0,002159
H-ZA	0,0395	0,785	Lewis bronsted	1435-1456 1545-1552	0,001050
ZA	0,0236	0,785	Lewis bronsted	1431-1458 1537-1560	0

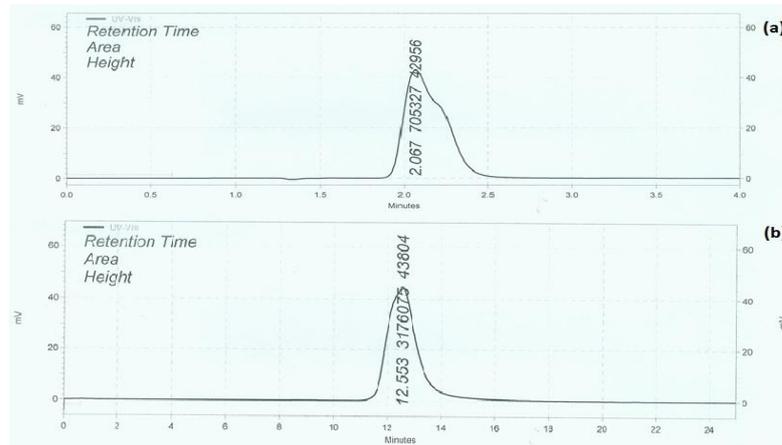
Katalis yang sudah dikarakterisasi, digunakan dalam reaksi asetilasi dan dianalisis aktivitasnya. Produk hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena memungkinkan untuk membentuk senyawa aromatik keton lebih dari satu jenis senyawa. Hal tersebut disebabkan oleh adanya pengaruh regioselektivitas

senyawa pada gugus asetil yang dipengaruhi oleh katalis. Masuknya gugus asetil pada 1,3-dihidroksibenzena dapat diidentifikasi dengan adanya gugus karbonil (C=O) pada hasil reaksi. Hal tersebut jelas terlihat pada Gambar 4 yang merupakan spektra IR produk hasil reaksi asetilasi dengan menggunakan katalis.

**Gambar 4.** Spektra IR 1,3-dihidroksibenzena (a) dan hasil reaksi (b)

Gambar 5 adalah kromatogram hasil analisis HPLC produk reaksi asetilasi. Analisis ini dilakukan dengan instrumen HPLC (Jasco UV2070-PU2080-LCnetII/ ADC) yang dilengkapi dengan detektor UV. Dua puluh mikroliter larutan sampel diinjeksikan ke dalam kolom secara manual. Pemisahan dicapai

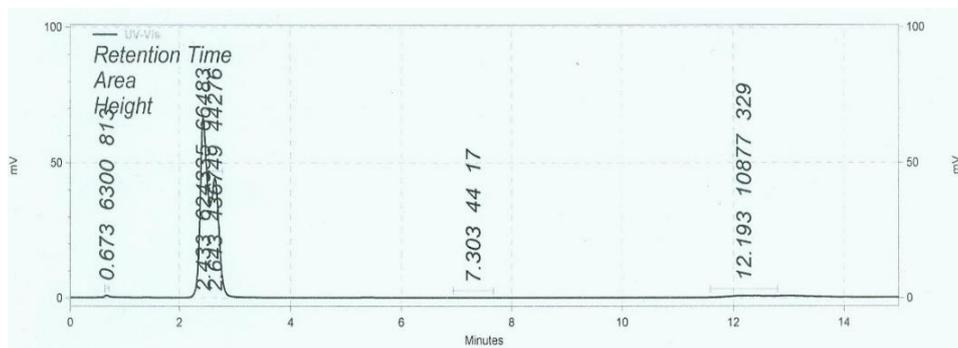
pada kolom *reversed phase symmetry* C<sub>18</sub> (4,6 mm x 125 mm, 5 m), panjang gelombang deteksi ditetapkan pada 280 nm. Fase gerak yang digunakan adalah 25% metanol dengan elusi isokratik pada kecepatan aliran 1,0 mL / menit.



**Gambar 5.** Kromatogram standart 1,3-dihidroksibenzena (a) dan 2,4-dihidroksiasetofenon (b)

Gambar 5 menunjukkan bahwa senyawa standart 1,3-dihidroksibenzena terpisah pada kisaran waktu retensi 2,067 menit sedangkan target produk reaksi 2,4-dihidroksiasetofenon terpisah pada kisaran waktu retensi 12,553

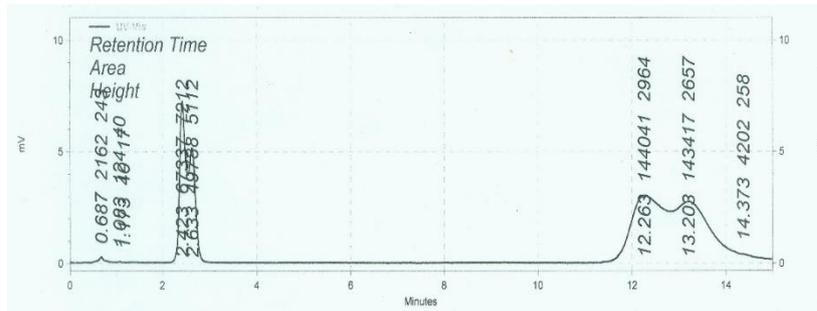
menit. Senyawa 1,3-dihidroksibenzena diduga mengalami interaksi dengan fase gerak karena kromatogram yang terbentuk menyerupai dua puncak.



**Gambar 6.** Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam

Gambar 6 merupakan kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam. Dengan membandingkan Gambar 5 dan Gambar 6, dapat diketahui bahwa telah dihasilkan senyawa target reaksi yaitu 2,4-dihidroksibenzena yang ditunjukkan dengan

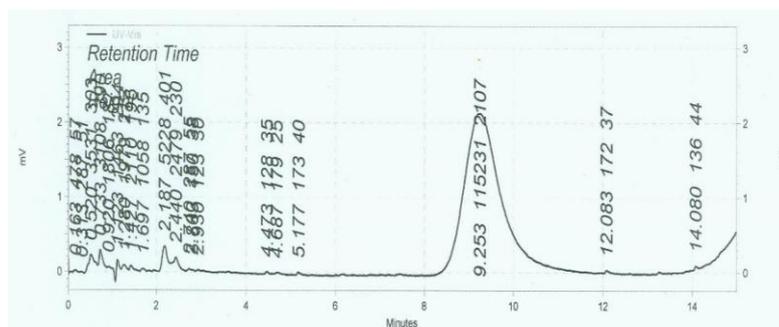
munculnya puncak pada waktu retensi 12,193 menit dengan luas area 10877. Kadar senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dalam campuran dapat ditentukan dengan membandingkan luas area totalnya, sehingga diketahui bahwa 2,4-dihidroksiasetofenon yang terbentuk sebanyak 1,0087%.



**Gambar 7.** Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam selama 8 jam

Gambar 7 menunjukkan kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam selama 8 jam. Senyawa target reaksi yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon yang ditunjukkan dengan munculnya puncak pada waktu retensi 12,263 menit dengan luas area 144041. Kadar senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dalam campuran dapat ditentukan dengan membandingkan luas area total sehingga

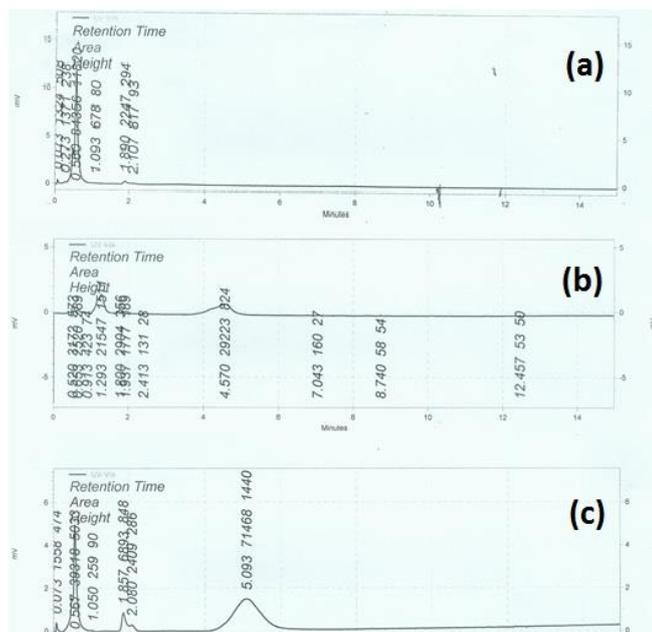
diketahui bahwa 2,4-dihidroksiasetofenon yang terbentuk yakni sebanyak 35,037%. Pada retensi 13,203 menit diduga merupakan senyawa aromatik keton lain yang memiliki sifat dan struktur hampir sama dengan 2,4-dihidroksiasetofenon, hal tersebut ditunjukkan oleh peak yang menyatu namun membentuk dua puncak.



**Gambar 8.** Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam selama 10 jam

Gambar 8 merupakan kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam selama 10 jam. Dari Gambar tersebut terlihat puncak 2,4-dihidroksiasetofenon pada waktu retensi 12,083 menit mengalami penurunan luas area, hal ini menandakan turunnya kadar 2,4-dihidroksiasetofenon dari produk yang dihasilkan dibandingkan dengan hasil reaksi selama 8 jam. Kadar 2,4-dihidroksiasetofenon yang dihasilkan dengan  $Zr^{4+}$ -zeolit alam selama 10 jam adalah 0,122992%. Puncak baru pada retensi 9,253 menit memiliki luas area dominan

bila dibandingkan dengan puncak-puncak lain dengan kadar 82,39791% yang menunjukkan telah terbentuk senyawa aromatik keton lain dari hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena yang lebih dominan dibandingkan 2,4-dihidroksiasetofenon pada waktu reaksi 10 jam menggunakan katalis  $Zr^{4+}$ -zeolit alam. Terbentuknya senyawa aromatik keton yang lain merupakan akibat dari adanya pengaruh regioselektifitas dari katalis dan sifat 2,4-dihidroksiasetofenon sebagai senyawa intermediet.



**Gambar 10.** Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis H-zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam (a), 8 jam (b) dan 10 jam (c)

Gambar 10 merupakan kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis H-zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam, 8 jam dan 10 jam. Dengan membandingkan Gambar 10 dan Gambar 5, dapat terlihat bahwa senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon tidak dihasilkan dari reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena menggunakan katalis H-zeolit alam. Dari ketiga variasi waktu menghasilkan kromatogram yang tidak menunjukkan adanya senyawa 2,4-dihidroksibenzena, namun menghasilkan senyawa aromatik keton lain. Senyawa aromatik keton lain ditunjukkan dengan adanya puncak pada waktu retensi 4,570 menit pada variasi waktu reaksi 8 jam dan waktu retensi 5,093 menit pada variasi waktu reaksi 10 jam. Luas area pada waktu retensi tersebut menunjukkan peningkatan, sehingga aromatik keton yang terbentuk juga mengalami peningkatan kadar. Perbandingan kadar 2,4-dihidroksiasetofenon yang dihasilkan dengan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam dan katalis H-zeolit alam disajikan pada Tabel 9. Data ini sesuai dengan Yongzhong *et al.* (2005) yang juga menggunakan Zirkonium pada katalis Zeolit pada reaksi siklasi sitronelal.

**Tabel 9.** Perbandingan kadar senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon

Waktu reaksi (jam)	Kadar 2,4-dihidroksiasetofenon (%)	
	H-zeolit alam	Zr <sup>4+</sup> -zeolit alam
6	0	1,0087
8	0	35,0371
10	0	0,1229

Hubungan karakteristik katalis dengan hasil reaksi dapat dijelaskan dengan melihat masing-masing karakter pori pada katalis dengan aktivitas katalis pada reaksi asetilasi. Hasil analisis SEM (Gambar 2) menunjukkan bahwa ukuran kristal katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam lebih kecil dibandingkan dengan katalis H-zeolit alam. Semakin kecil ukuran kristal maka volume pori meningkat, sehingga volume pori Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam lebih besar dibandingkan dengan H-zeolit alam. Hal ini mempengaruhi Aktivitas katalitik pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena, yang menunjukkan bahwa konversi 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam lebih tinggi dibandingkan dengan katalis H-zeolit alam (konversi 1,3-dihidroksibenzena dapat

dilihat dari luas area puncak senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon pada kromatogram HPLC).

Data Tabel 4 juga mendukung fakta bahwa semakin banyak situs asam pada katalis, maka semakin besar konversi 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon, di mana katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam lebih tinggi situs asamnya dibanding katalis H-zeolit alam. Hasil konversi 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon menggunakan Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam lebih tinggi dibandingkan menggunakan H-zeolit alam. Logam yang mensubstitusi ion H<sup>+</sup> pada zeolit alam dapat meningkatkan situs asam Lewis. Dalam penelitian ini logam Zr<sup>4+</sup> yang mensubstitusi ion H<sup>+</sup> pada zeolit alam yang meningkatkan situs asam Lewis pada katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam. Reaksi Asetilasi biasanya menggunakan katalis asam Lewis homogen sehingga pada penelitian ini mendukung bahwa asetilasi 1,3-dihidroksibenzena untuk memperoleh senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon dapat berlangsung dengan katalis asam Lewis yang ditunjukkan adanya hasil yang lebih baik pada reaksi asetilasi menggunakan Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam dibandingkan dengan katalis H-zeolit alam.

Kedua sifat ini, yakni pori dan keasaman katalis berpengaruh pada aktivitas katalis dalam suatu reaksi, seperti yang dijelaskan pada dua paragraf sebelumnya, sesuai dengan penelitian Cahyono *et al.* (2014) yang mengembangkan ion logam Fe<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> pada zeolit alam dan menggunakan zeolit yang sudah dimodifikasi tersebut dalam reaksi asetilasi.

## SIMPULAN

Dari difraktogram sinar-X kandungan mayoritas zeolit alam asal Malang yang digunakan dalam penelitian adalah mineral mordenit. Modifikasi zeolit alam tidak merubah struktur Kristal zeolit namun meningkatkan kristalinitasnya. Pengembangan logam Zr<sup>4+</sup> dengan metode pertukaran ion menyebabkan peningkatan volume pori dan

penurunan rasio Si/Al. Rasio Si/Al katalis H-zeolit alam sebesar 7,035 sedangkan Zr<sup>4+</sup>-zeolit Alam sebesar 5,850. Modifikasi zeolit alam meningkatkan keasaman permukaan zeolit sehingga meningkatkan kemampuan katalitik zeolit. Waktu reaksi sangat mempengaruhi jumlah dan jenis produk reaksi senyawa intermediet 2,4-dihidroksiasetofenon karena memiliki kemungkinan terbentuknya senyawa lain. Volume pori dan keasaman Lewis berperan dalam aktivitas katalitik reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon. Aktivitas terbaik dihasilkan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena menggunakan katalis Zr<sup>4+</sup>-zeolit alam selama 8 jam yang menghasilkan senyawa target yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon sebanyak 35,03%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anderson JR & Boudart M. 1983. Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology. John R and Michael Boudart (eds) Vol 2, Springer LinkBerlin, 231-273
- Cahyono E, Muchalal M, Triyono T & Pranowo HD. 2014. Catalytic Activities of Fe<sup>3+</sup>- and Zn<sup>2+</sup>-Natural Zeolite on the Direct Cyclisation-Acetylation of (R)-(+)-Citronellal. *Bull Chem React Eng Catal* 9(2): 128-135.
- Hegedus. 1987. *Catalyst Design*. New York: John Willey and Sons.
- Huda N. 2008. Kajian Reaksi Siklasi Asetilasi Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Dikatalisis SnCl<sub>2</sub> dan Sn<sup>2+</sup>-Zeolit Alam. Skripsi tidak dipublikasikan. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang.
- Lestari DY. 2010. *Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara*. Prosiding Seminar Kimia dan Pendidikan kimia 2010. Yogyakarta: Jurusan Pendidikan Kimia UNY.
- Procházková D, Kurfiřrtová L, & Pavlatová J. 2012. Acylation of p-xylene over zeolites. *Science Direct Catalysis Today* 179: 78-84.
- Purbaningtias TE, & Prasetyoko D. 2011. *Heterogenisasi Katalis Homogen: Impregnasi AlCl<sub>3</sub> pada Alumino Silikat Mesopori*. Prosiding Seminar Nasional Zeolit VII, Surabaya: Ikatan Zeolit Indonesia Jawa Timur.

- Sugiyanto KH & Suyanti RD. 2010. *Kimia Organik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Tetsuro I, Ito H, Oyama M, Tanaka T, Murata J, Darnaedi D, & Linuma M. 2012. Novel Isolation of acetophenone derivates with spiroketalhexosefuranoside in *Upuna borneensis*. *Phytochem Lett* 5: 325-328.
- Treacy MMJ & Higgins JB. 2001. *Collections simulated XRD powder patterns for zeolites*. New Jersey: Elsevier.
- Yongzhong Z, Yungtong N, Jaenicke S, & Chuah GK. 2005. Cyclisation of Citronellel over Zirkoninium Zeolit Beta a Highly Diastereoselective catalyst to-isopulegol. *J Catal* 229: 404-413.