

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Permasalahan.....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Katalis.....	5
2.1.1 Katalis Homogen	6
2.1.2 Katalis Heterogen.....	6
2.1.3 <i>Doping</i> Katalis	7
2.2 Teori Asam Basa	8
2.2.1 Asam Basa Brønsted-Lowry	8
2.2.2 Asam Basa Lewis.....	9
2.3 Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol.....	10
2.3.1 α -tokoferol	11

2.3.2 Benzofuran.....	12
2.4 Metode Sol-Gel	13
2.5 Tinjauan Instrumen.....	14
2.5.1 XRD (X-ray Diffraction)	14
2.5.2 Spektroskopi FTIR (Fourier Transform Infra-Red)16	
2.5.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR	17
2.5.4 Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode Adsorpsi Gas N ₂	18
2.5.5 Spektroskopi UV-Vis.....	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	21
3.1 Alat dan Bahan	21
3.1.1 Alat.....	21
3.1.2 Bahan	21
3.2 Sintesis Katalis	22
3.2.1 Sintesis Katalis MgF _{0,66} (OH) _{1,34}	22
3.2.2 Penyiapan Larutan Cu ²⁺	22
3.2.3 Sintesis Katalis Mg _{1-x} Cu _x F _{0,66} (OH) _{1,34}	22
3.3 Karakterisasi Katalis.....	23
3.3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Katalis dengan XRD (Difraksi Sinar-X)	23
3.3.2 Analisis Ikatan Katalis dengan Spektrofotometer FTIR.....	23
3.3.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR	24
3.3.4 Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi gas N ₂	24

3.4 Uji Katalisis melalui Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol.....	24
--	----

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN27

4.1 Hasil Sintesis Katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$	27
--	----

4.2 Hasil Penyiapan Larutan Cu^{2+}	29
--	----

4.3 Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$	29
--	----

4.4 Hasil Karakterisasi.....	31
------------------------------	----

4.4.1 Karakterisasi Struktur Kristal Katalis dengan XRD (Difraksi Sinar-X)	31
--	----

4.4.2 Hasil Analisis Ikatan Katalis pada Spektra FT-IR .33	
--	--

4.4.3 Hasil Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR	36
--	----

4.4.4 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi gas N_2	39
---	----

4.5 Hasil Uji Katalisis melalui Reaksi Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan Isofitol	40
---	----

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....47

5.1 Kesimpulan.....	47
---------------------	----

5.2 Saran	47
-----------------	----

DAFTAR PUSTAKA49

LAMPIRAN56

BIODATA PENULIS79

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Reaksi antara TMHQ dengan Isofitol.....	10
Gambar 2.2 Reaksi alkilasi Friedel-Craftsyang melibatkan katalis asam.....	11
Gambar 2.3 Struktur α -tokoferol	12
Gambar 2.4 Struktur Benzofuran.....	13
Gambar 2.5 Skema Difraksi Sinar-X oleh bidang kristal	15
Gambar 2.6 Difraktogram MgF_2	16
Gambar 2.7 Spektra FTIRSiklopentanon	17
Gambar 2.8 Interaksi piridin dengan permukaan katalis alumina (a) Asam Lewis, dan (b) Asam Brønsted.....	18
Gambar 3.1 Reaktor uji katalisis	25
Gambar 4.1 Emulsi $Mg(OCH_3)_2$	28
Gambar 4.2 Emulsi $Mg(OCH_3)_2$ yang sudah ditambahkan dengan $Cu(OCH_3)_2$	30
Gambar 4.3 Serbuk hasil sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan x adalah (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,05; (d) 0,075; (e) 0,1; dan (f) 0,15.....	31
Gambar 4.4 Difraktogram hasil sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; (d) x=0,075; (e) x=0,1; (f) x=0,15.....	32
Gambar 4.5 Spektra FTIR xerogel $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan (a) x=0; (b) x=0,025; (c) x=0,05; (d) x=0,075; (e) x=0,1; (f) x=0,15.....	34
Gambar 4.6 Spektra FTIR hasil kalsinasi katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan (a-1) x=0 sebelum kalsinasi; (a-2) x=0 setelah kalsinasi; (b-1) x=0,025 sebelum kalsinasi; (b-2) x=0,025 setelah kalsinasi; (d-1) x=0,075 sebelum kalsinasi; (d-2) x=0,075 setelah kalsinasi.....	35
Gambar 4.7 Spektra FTIR hasil sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan (a) x=0; (b)	

x=0,025; (c) x=0,05; (d) x=0,075; (e) x=0,1; (f) x=0,15.....	37
Gambar 4.8 Aluran katalis terhadap luasan dibawah puncak spektra FTIR : (— • —) keasaman Lewis dan (— ■ —) keasaman Brønsted	38
Gambar 4.9 Histogram konversi TMHQ dan komposisi produk terhadap variasi katalis (■■■ = Konversi, ■■■■ = <i>Yield</i> Benzofuran, ■■■■ = <i>Yield</i> lain-lain)	42
Gambar 4.10 Selektivitas katalis terhadap produk reaksi (■■■ = Benzofuran, ■■■■ = Lain-lain)	43
Gambar 4.11 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dengan konversi TMHQ (— ■ — = Keasaman Katalis Lewis, — ■ — = Keasaman Katalis Brønsted, — △ — = Konversi TMHQ)	44
Gambar 4.12 Kurva korelasi antara keasaman katalis dengan <i>yield</i> dan selektivitas benzofuran (— ◀ — = Keasaman katalis, — ■ — = Selektivitas Benzofuran, — * — = <i>Yield</i> Benzofuran)	45
Gambar 4.13 Kurva korelasi antara luas permukaan katalis dengan selektivitas benzofuran dan konversi TMHQ (— △ — = Luas Permukaan, — ■ — = Selektivitas Benzofuran, — ◆ — = Konversi TMHQ)	46

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A – Skema Kerja	57
LAMPIRAN B – Database JCPDS-Internasional Centre of Diffraction Data PCPDFWIN 2001	61
LAMPIRAN C – Hasil Pengukuran Luas Permukaan (S_{BET})	63
LAMPIRAN D – Penentuan Panjang Gelombang Maksimum	69
LAMPIRAN E – Kurva Kalibrasi	71
LAMPIRAN F – Perhitungan	73
LAMPIRAN G – Spektra UV-Vis Hasil Katalis $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$	75

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak ikut bereaksi oleh reaksi (Atkins, 1990). Menurut Jean Baptiste Perrin (1919), menyebutkan bahwa katalis adalah suatu senyawa yang dapat mentransfer energi ke reaktan, sehingga molekul-molekulnya dapat diaktifkan (Li, 2005). Katalis dalam suatu reaksi bekerja dengan cara menurunkan energi aktivasi, sehingga molekul mempunyai jalur alternatif agar reaksi berjalan secara efektif. Hal ini dapat dilihat dari suhu reaksi yang lebih rendah jika menggunakan katalis, bahan yang digunakan lebih sedikit, dan waktu reaksi lebih cepat. Katalis memiliki selektivitas untuk reaksi kimia yang dapat diartikan bahwa katalis juga meningkatkan *yield* (Rutjes dkk., 2009).

Suatu katalis dapat dikatakan baik atau tidak apabila katalis dapat memenuhi beberapa parameter yang ada, antara lain:

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

(Ertl dan Knözinger, 1991)

Katalis dapat dibedakan berdasarkan fasanya. Katalis yang berada pada fasa yang sama dengan reaktan disebut sebagai katalis homogen, sedangkan katalis yang berada pada fase yang berbeda dengan reaktannya (dapat berupa padatan, cairan yang

tidak dapat bercampur ataupun gas) disebut katalis heterogen (Helwanidkk., 2009).

2.1.1 Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan yang dikatalisis. Katalis homogen biasanya berupa cairan/gas. Katalis homogen digunakan untuk reaksi pada suhu dan tekanan yang rendah serta spesifik untuk reaksi-reaksi tertentu (Cox, 2004). Katalis homogen biasanya sangat sensitif terhadap udara, kelembapan (Ertl dan Knözinger, 1991). Beberapa contoh katalis homogen yang sudah digunakan seperti H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 dan HNO_3 (Khayoon dan Hameed, 2011).

Keuntungan dari katalis homogen ini adalah setiap molekul katalis homogen aktif, memiliki aktivitas tinggi dan selektivitas tinggi, tidak mudah teracuni oleh adanya sedikit kotoran. Namun, katalis ini memiliki kekurangan yaitu sukar dipisahkan dari campuran reaksi, mudah terurai pada temperatur tinggi, katalis tidak dapat digunakan kembali (Hinze dkk., 2009), dan katalis homogen bersifat korosif terhadap lingkungan (Istadi, 2010). Dari kekurangan- kekurangan katalis homogen dan didukung dengan berkembangnya pengetahuan para peneliti, sehingga digunakan katalis heterogen.

2.1.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang berupa padatan dan berinteraksi dengan reaktan yang berbeda fasa yaitu cair atau gas, sehingga interaksi yang mungkin terjadi dapat berupa padat-gas atau padat-cair. Reaksi antara reaktan dengan katalis heterogen umumnya terjadi di permukaan katalis. Katalis heterogen biasanya digunakan pada suhu dan tekanan tinggi. Umumnya katalis heterogen berupa zat padat yang terdiri dari logam atau oksida logam.

Katalis heterogen banyak digunakan pada industri kimia karena mempunyai kelebihan dibandingkan dengan jenis katalis lainnya. Katalis heterogen mempunyai aktivitas katalitik dan selektivitas yang tinggi, serta tidak mudah mengkorosi/merusak

reaktor. Katalis heterogen memiliki pusat aktif yang tidak seragam artinya tidak semua bagian permukaan katalis dapat berfungsi menjadi pusat aktif dan tidak semua pusat aktif mempunyai keaktifan yang sama, mudah dipisahkan dari campuran reaksi (Istadi, 2010). Katalis heterogen lebih banyak digunakan karena harganya lebih murah, juga lebih stabil terhadap perlakuan panas, sehingga apabila diperlukan, reaksi atau regenerasi katalis dapat dilakukan pada suhu tinggi (Gates, 1992).

Penelitian tentang aplikasi katalis heterogen pada beberapa reaksi kimia sudah mulai berkembang. Seperti zeolit, ZSM-5, Amberlyst, Nafion, MOF, MgF_2 . Aplikasi dari katalis heterogen ini seperti untuk sintesis biodiesel, sintesis α -tokoferol, reaksi asetilasi gliserol dan lainnya.

Terdapat metode penambahan pendukung pada katalis yang umum digunakan yaitu *doping* dan impregnasi (Perego dan Villa, 1997).

2.1.3 *Doping* Katalis

Pada proses pembuatan katalis heterogen, *doping* terbuat dari logam atau oksida logam baik dari logam golongan utama maupun transisi. Proses pembuatan katalis meliputi penambahan antara logam dengan material-material yang akan dijadikan suatu katalis, selanjutnya material-material katalis tersebut dikontakkan dalam jangka waktu tertentu, padatan yang terbentuk kemudian dikeringkan untuk menghilangkan pelarutnya. Untuk tahap terakhir mengaktivasi katalis dengan kalsinasi atau reduksi. Dari serangkaian proses aktivasi yang dilakukan akan mendapatkan situs aktif pada katalis (Campanati dkk., 2003). Menurut Kemnitz dkk., (2002) salah satu cara alternatif untuk meningkatkan keasaman suatu logam fluorida adalah *doping* dengan logam lain. Selain itu, melalui *doping* stabilitas yang lebih tinggi dapat diperoleh, sehingga aktivitas dan selektivitasnya bertahan lebih lama (Ertl and Knözinger, 1991). Dengan metode *doping* katalis, katalis akan menambah sifat keasaman seperti asam Lewis maupun asam Brønsted.

2.2 Teori Asam Basa

Beberapa ilmuwan telah memberikan definisinya tentang teori asam basa, meskipun beberapa definisi dari teori asam basa berbeda satu sama lain, tetapi definisi-definisi tersebut saling melengkapi.

2.2.1 Asam Basa Brønsted-Lowry

Johanes Nicolas Brønsted dari Denmark dan Thomas Lowry seorang Kimiawan dari Inggris, mengemukakan teori yang sama mengenai asam dan basa. Asam merupakan zat yang dalam reaksi bertindak sebagai donor proton (memberi ion H^+). Basa merupakan zat yang dalam reaksi bertindak sebagai akseptor proton (penerima ion H^+). Menurut teori ini suatu molekul atau spesi dapat berperan sebagai asam ataupun basa tergantung dari seberapa mudah ia melepas atau menerima proton (Manku, 1989). Molekul setelah asam Brønsted yang kehilangan proton disebut basa konjugat dan molekul ketika basa Brønsted menerima proton disebut asam konjugat. Contoh berikut ini H_2O berperan sebagai basa karena menerima proton H^+ dari asam HA dan menghasilkan ion hidronium (H_3O^+).



Pada saat asam mendonorkan proton ke molekul air, maka terbentuk ion hidronium (H_3O^+), sehingga dapat disimpulkan bahwa ion hidrogen dalam air adalah ion hidronium atau H_3O^+ (Atkins, 1990).

Dari Persamaan (2.1), HA sebagai donor proton (memberikan ion H^+), sementara H_2O sebagai akseptor proton (menerima ion H^+). Teori asam basa menurut Brønsted ini memiliki kelebihan yaitu dapat menjelaskan sifat asam-basa zat pada pelarut dan larutan selain air bahkan tanpa pelarut. Kelemahan dari teori asam-basa Brønsted-Lowry yaitu hanya dapat memperlihatkan sifat asam atau basa suatu molekul yang hanya memiliki proton yang terlibat dalam reaksi (Susetyo, 1987).

2.2.2 Asam Basa Lewis

Pada tahun 1938, G.N. Lewis menyatakan teori suatu asam dan basa. Teori ini menyempurnakan teori asam-basa Brønsted-Lowry. Menurut Lewis, asam merupakan spesi atau zat yang dapat menerima pasangan elektron sedangkan, basa merupakan spesi atau zat yang dapat memberikan pasangan elektron (Atkins, 1990).

Suatu spesi yang dapat digolongkan sebagai Asam Lewis adalah:

- Molekul atau spesi yang mempunyai orbital kosong atau orbital tidak terisi penuh, misalnya aluminium klorida (AlCl_3), boron trifluorida (BF_3).
- Semua ion logam sederhana, misalnya Fe^{3+} (orbital 3d hanya terisi lima elektron) dan Al^{3+} (orbital 2p tidak berisi elektron).
- Senyawa yang kulit valensi atom pusatnya dapat berisi lebih dari delapan elektron, misalnya skandium klorida, titanium klorida.

Spesi yang dapat digolongkan sebagai Basa Lewis adalah:

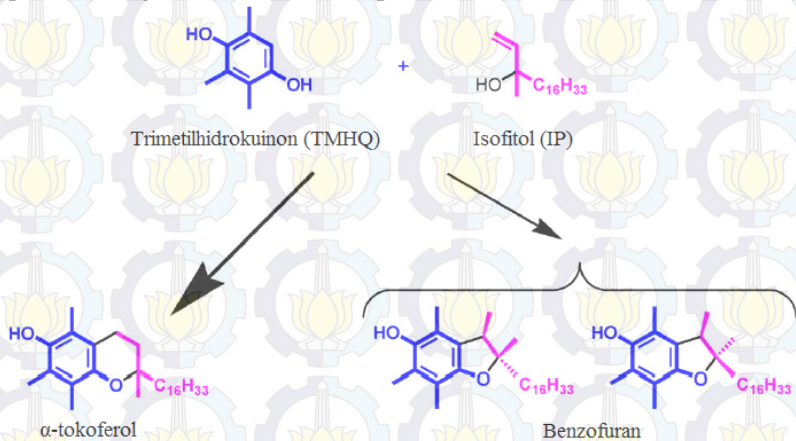
- Semua spesies baik yang bermuatan negatif (anion) ataupun netral yang dapat mendonorkan pasangan elektron.
- Molekul atau spesi yang mempunyai pasangan elektron bebas, misalnya NH_3 dan H_2O .
- Molekul atau spesi yang dapat membentuk ikatan kompleks π dengan logam transisi, misalnya CO, benzena, oksida nitrit.

(Manku, 1989)

2.3 Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan

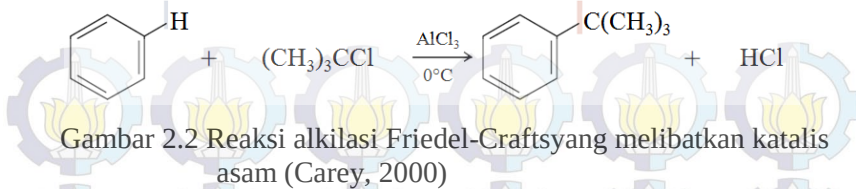
Isifitol

Menurut Bonrath dkk.(2005), reaksi TMHQ dan isofitol mempunyai mekanisme reaksi seperti reaksi alkilasi Friedel-Crafts yang biasanya dibantu dengan katalis asam sehingga dapat diperoleh senyawa α -tokoferol seperti Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Reaksi antara TMHQ dengan Isifitol (Bonrath dkk., 2007)

Reaksi alkilasi Friedel-Crafts merupakan reaksi yang terjadi antara benzen atau senyawa aromatik dengan alkil halida, biasanya reaksi ini menggunakan katalis asam Lewis (McMurry, 2000). Pada Gambar 2.2 terjadi substitusi gugus alkil pada senyawa aromatik dengan melibatkan asam Lewis (Carey, 2000).

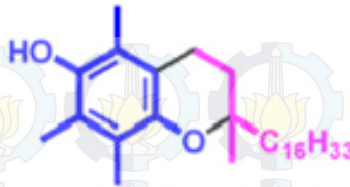


Adapun persamaan antara reaksi TMHQ dan isofitol (Gambar 2.1) dengan reaksi alkilasi Friedel-Crafts (Gambar 2.2) adalah kedua reaksi tersebut melibatkan katalis asam Lewis yang berfungsi untuk meningkatkan kecepatan reaksi dan sebagai inisiator substitusi gugus alkil pada senyawa aromatik, sedangkan perbedaan dari kedua reaksi tersebut adalah, pada reaksi alkilasi Friedel-Crafts melibatkan adanya pemutusan ikatan alkil halida sehingga terbentuk intermediat karbokation sebagai elektrofil dan adanya substitusi elektrofilik dari gugus alkil ke senyawa aromatik (Carey, 2000) dan diikuti reaksi penutupan cincin. Alkohol dan alilik alkohol seperti isofitol dapat dengan mudah terdehidrasi dengan adanya asam (Schager dkk., 2000), sedangkan pada reaksi α -tokoferol tidak terjadi.

Reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol menghasilkan 2 produk yaitu α -tokoferol dan benzofuran.

2.3.1 α -tokoferol

α -tokoferol merupakan salah satu jenis dari vitamin E yang memiliki aktivitas terbesar dan berperan penting sebagai antioksidan yang membantu melindungi tubuh dari pengaruh radikal bebas (Fithriyah, 2013). Radikal bebas merupakan zat yang dapat menyebabkan kerusakan sel tubuh dan meningkatkan resiko penyakit jantung dan kanker (Hillan, 2006). Selain itu α -tokoferol juga berperan dalam menjaga kesehatan kulit (Bonrath dkk., 2005). Struktur α -tokoferol dapat ditampilkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur α -tokoferol (Bonrath dkk., 2007)

α -tokoferol bersifat tidak berbau dan tidak berasa. Golongan α -tokoferol tidak stabil terhadap udara dan cahaya terutama dalam suasana alkalis. Bentuk ester stabil terhadap udara dan cahaya. Selain itu, α -tokoferol larut dalam etanol, eter, aseton, minyak nabati, dan dengan kloroform (Fithriyah, 2013). Menurut Archerio dkk. (1992) α -tokoferol yang paling banyak ditemukan dalam bentuk suplemen vitamin E. Dan pada beberapa bahan makanan yang banyak mengandung α -tokoferol adalah minyak sayur, margarin, selain itu juga terdapat dalam kacang-kacangan dan sayuran hijau (Hillan, 2006).

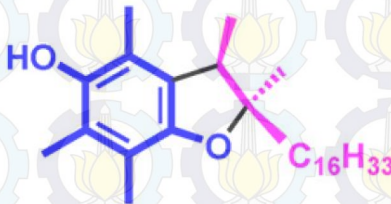
Adapun manfaat dari α -tokoferol seperti, sebagai antioksidan didalam minyak sayur dan lemak/minyak, untuk pengobatan defisiensi vitamin E dan mencegah degenerasi otot. Vitamin E juga memiliki peran penting pada sistem imun manusia. Sel imun yang mudah dipengaruhi oleh radikal bebas, dapat direspon melalui perubahan status vitamin E (Fithriyah, 2013).

2.3.2 Benzofuran

Benzofuran merupakan salah satu senyawa heterosiklik yang banyak terdapat di alam dan menunjukkan berbagai aktivitas biologis (Indyana, 2013). Benzofuran adalah senyawa heterosiklik yang merupakan gabungan dari cincin benzen dan furan. Struktur Benzofuran dapat ditampilkan pada Gambar 2.4.

Produk alam yang mengandung benzofuran dapat menjadi senyawa sumber obat karena berbagai aktivitas biologis

yang dimiliki, seperti antimikroba, antitumor dan anti inflamasi. Berbagai senyawa turunan benzofuran telah dikenal memiliki beragam kegunaan. Senyawa turunan benzofuran telah digunakan sebagai sensor *fluorescent*, oksidan dan antioksidan (Liu dkk., 2012). Oleh karena itu, beberapa peneliti mulai melakukan pengembangan sintesis benzofuran yang memiliki banyak kegunaan.



Gambar 2.4 Struktur Benzofuran (Bonrath dkk., 2007)

2.4 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel dikenal sebagai salah satu metode sintesis material yang cukup sederhana dan mudah. Metode ini merupakan salah satu metode basah karena pada prosesnya melibatkan larutan sebagai medianya. Pada metode sol-gel, larutan mengalami perubahan fase menjadi sol (koloid yang mempunyai padatan tersuspensi dalam larutannya) kemudian menjadi gel (koloid tetapi mempunyai fraksi solid yang lebih besar daripada sol) (Purwanto, 2008).

Prekursor atau bahan awal dari metode sol-gel dalam pembuatannya adalah logam alkoksida yang kemudian mengalami reaksi hidrolisis dan polikondensasi untuk membentuk koloid, yaitu pada sistem yang terdiri dari partikel-partikel padat (ukuran partikel antara 1nm sampai 1µm) yang terdispersi dalam suatu pelarut (Rüdiger, 2007).

Metode ini memiliki beberapa keunggulan, yaitu dapat dilakukan pada suhu kamar, memiliki homogenitas yang baik, dan dapat memperbesar ukuran permukaan. Kualitas hasil sintesis menggunakan metode ini dipengaruhi oleh kecepatan hidrolisis

dan kondensasi. Proses hidrolisis yang lambat dan terkontrol umumnya menghasilkan partikel yang kecil dan karakteristik yang lebih unik (Septiana, 2007).

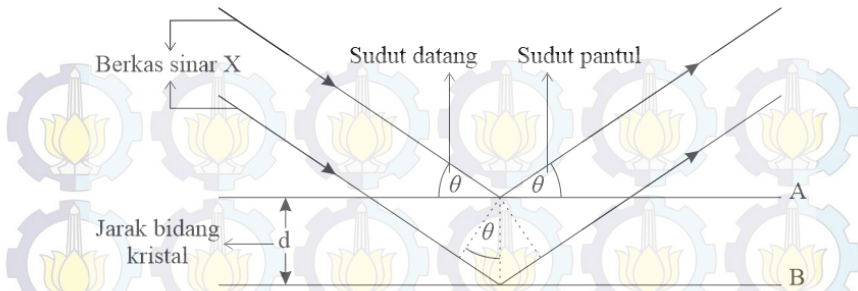
2.5 Tinjauan Instrumen

Katalis hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan beberapa instrumen agar dapat mengetahui struktur kristal dengan sinar-X (XRD), ikatan yang ada dengan FTIR, tingkat keasaman dengan metode adsorpsi piridin-FTIR, luas permukaan katalis dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Analisis hasil kualitatif katalis dengan spektrofotometer UV-Vis.

2.5.1 XRD (X-ray Diffraction)

Salah satu teknik karakterisasi katalis adalah menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD). Karakterisasi XRD bertujuan untuk mengidentifikasi struktur kristal pada katalis, ukuran kristal dan untuk menentukan kristalinitas yang terbentuk. Kristal merupakan susunan yang rapat dan teratur dari atom-atom. Dari susunan atom-atom tersebut dapat menentukan ukuran dan struktur kristal. Apabila katalis tersebut nonkristal, maka akan menunjukkan derajat kristalinitas dengan pola difraksi pendek (Cullity, 1956).

Adapun prinsip dari difraksi sinar-X adalah apabila suatu kristal atau padatan, diberi sinar-X pada bidang-bidang kristal tersebut, maka akan timbul pola-pola difraksi (Gambar 2.5). Sinar-X yang ditembakkan ke kristal, akan dipantulkan kembali oleh kisi kristal (refleksi). Dari pemantulan sinar tersebut nantinya berhubungan dengan jarak kisi dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi akan diplot berdasarkan intensitas *peak* yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (*hkl*) sebagai fungsi 2θ (Richardson, 1989).



Gambar 2.5 Skema Difraksi Sinar-X oleh bidang kristal

Hubungan antara panjang gelombang (λ) dengan sudut difraksi (2θ), dan jarak tiap bidang atomik kisi kristal (d) dapat dijelaskan melalui Hukum Bragg sebagai berikut :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

keterangan :

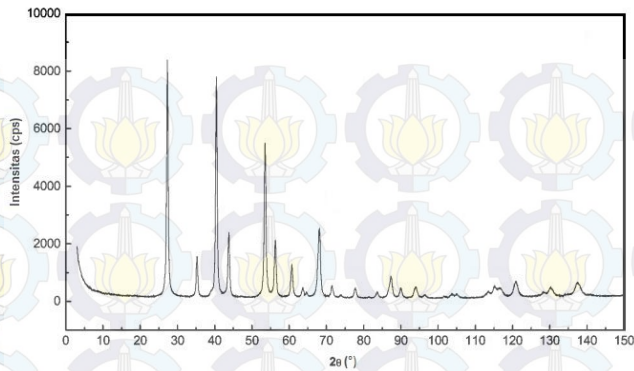
n = orde difraksi (1,2,3,...)

λ = panjang gelombang

d = jarak antar bidang kisi kristal

θ = sudut deviasi difraksi sinar

Aplikasi dari difraksi sinar-X ini untuk identifikasi suatu senyawa yang tidak diketahui didasarkan pada puncak kristalinnya (Rayalu dkk, 2005). Beberapa katalis telah disintesis dan dikarakterisasi dengan XRD, salah satunya adalah MgF_2 yang menghasilkan difraktogram seperti pada Gambar 2.6. Karakterisasi struktur MgF_2 dilakukan setelah dikalsinasi pada suhu 400°C dengan pengukuran pada range 2θ $2\text{-}150^\circ$ (Wojciechowska dkk, 2000).

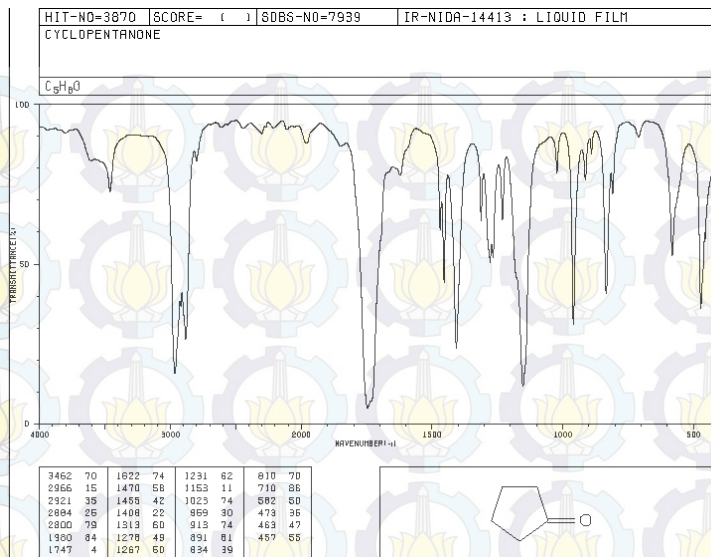


Gambar 2.6 Difraktogram MgF_2 (Wojciechowska dkk, 2000)

2.5.2 Spektroskopi FTIR (Fourier Transform Infra-Red)

Spektroskopi Fourier Transform Infra-Red (FTIR) merupakan salah satu teknik yang berfungsi untuk analisis ikatan yang terbentuk pada suatu material salah satunya adalah padatan serta membantu memberikan informasi dalam memprediksi struktur dari suatu molekul. Selain itu, keuntungan analisis dengan FTIR yaitu radiasi sumber sinar yang tinggi, waktu pengukuran yang relatif singkat dan memiliki akurasi pengukuran yang tinggi (Sibilia, 1996). Instrumen FTIR juga memiliki sensitivitas yang baik, kalibrasi panjang gelombang lebih akurat dan desain mekanik yang sederhana (Skoog dkk., 1998).

Analisis ikatan yang terbentuk pada suatu sampel menggunakan spektrum senyawa pembanding yang sudah diketahui. Spektra FTIR dari siklopentanon dapat dilihat pada Gambar 2.7.

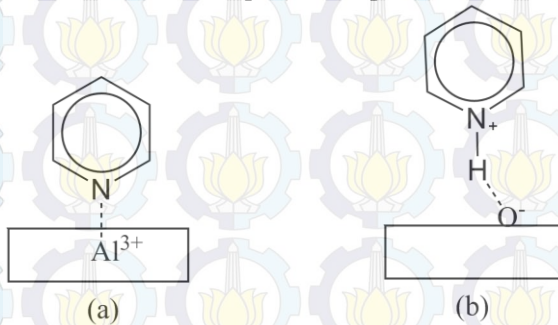


Gambar 2.7 Spektra FTIR Siklopentanon (SDBS, 2016)

2.5.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Keasaman suatu katalis dapat ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Pada permukaan asam suatu katalis diperlukan molekul *probe* agar dapat mengetahui sisi aktif keasaman dari suatu padatan. Molekul *probe* yang digunakan seperti NH₃, piridin, NO, CO, CH₃CN, asetonitril dan benzen (Jacobs dkk., 1997). Molekul *probe* seperti piridin bersifat basa yang akan teradsorpsi pada situs asam pada permukaan katalis. Semakin banyak piridin yang teradsorpsi maka semakin tinggi intensitas spektrum yang didapatkan. Dengan spektroskopi inframerah dapat diketahui interaksi antara piridin dengan kation logam yang memiliki orbital kosong yaitu sisi asam lewis dan interaksi piridin dengan proton membentuk ion piridium yaitu sisi asam Brønsted. Pita serapan yang muncul dari interaksi piridin dengan kation logam pada bilangan gelombang di 1464-1445 cm⁻¹

dan interaksi piridin dengan proton pada bilangan gelombang sekitar 1540 cm^{-1} (Layman dkk., 2003). Sebagai contoh interaksi piridin dan katalis alumina dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Interaksi piridin dengan permukaan katalis alumina (a) Asam Lewis, dan (b) Asam Brønsted (Layman dkk., 2003)

2.5.4 Pengukuran Luas Permukaan dengan Metode Adsorpsi

Gas N_2

Metode pengukuran luas permukaan pada suatu katalis didasarkan pada adsorpsi gas. Adsorpsi gas merupakan suatu teknik karakterisasi untuk menganalisis struktur berpori pada permukaan suatu padatan atau kristal yang digunakan dalam metode Brunauer, Emmet dan Teller. Pada prinsipnya yaitu suatu padatan berpori sebagai adsorbennya dialiri dengan gas nitrogen. Molekul N_2 yang teradsorb dapat memberikan informasi tentang luas area dari permukaan padat yang telah dilapisi oleh molekul N_2 . Analisis dengan metode ini biasanya digunakan pada material seperti katalis atau material penyimpanan gas seperti zeolit, MoF, oksida logam dan karbon aktif yang membutuhkan informasi luas permukaan (Haber dkk., 1995).

Model pendekatan yang dilakukan Brunauer, Emmet dan Teller (BET) menggunakan pendekatan adsorpsi multilayer dengan persamaan:

$$\frac{P/P_o}{V_a[1-(\frac{P_o}{P})]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P/P_o}{C V_m} \quad (2.3)$$

dimana V_a adalah volume adsorbat yang teradsorp pori pada tekanan P dan suhu absolut T (cm^3/g), V_m adalah volume adsorbat yang membentuk lapisan monolayer (cm^3/g), P adalah tekanan uap adsorbat (atm), P_o adalah tekanan uap murni adsorbat (atm) dan C adalah konstanta BET pada lapisan monolayer.

Kemudian di plot fungsi antara $\frac{P/P_o}{V_a[1-(\frac{P_o}{P})]}$ dan $(\frac{P_o}{P})$, maka didapatkan garis lurus, V_m didapat dari nilai *slope* dan C didapat dari nilai intersep. Luas permukaan dihitung dengan rumus :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m}{22414} N \sigma 10^{-18} \quad (2.4)$$

dimana N merupakan bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) dan σ merupakan luas rata-rata adsorbat pada monolayer (nm^2). Jika diasumsikan adsorbatnya adalah gas nitrogen dan densitasnya berupa cairan maka nilai σ dapat dicari dengan rumus :

$$\sigma = 1,091 (M/Nd)^{2/3} 10^6 \quad (2.5)$$

dimana M adalah berat molekul dan d adalah densitas adsorbat yang berupa cairan atau padatan. Sehingga didapat nilai σ sebesar $0,162 \text{ nm}^2$ pada suhu 77 K (Mikhail dan Robens, 1983).

2.5.5 Spektroskopi UV-Vis

Spektroskopi UV-Vis merupakan salah satu teknik analisis untuk mengamati interaksi antara atom atau molekul dengan radiasi elektromagnetik. Apabila suatu energi dikenakan terhadap suatu zat, maka energi tersebut akan dapat diabsorpsi, ditransmisikan, dipantulkan ataupun dibiaskan. Energi yang diabsorpsi oleh suatu zat sebanding dengan energi yang

dibutuhkan untuk memungkinkan suatu perubahan dalam atom ataupun molekul zat tersebut (Underwood, 1981).

Spektroskopi UV-Vis didasarkan pada absorbansi panjang gelombang oleh molekul. Sinar UV-Vis memiliki daerah panjang gelombang antara 200-750 nm. Adanya transisi elektron menyebabkan suatu senyawa berwarna dapat mengabsorpsi sinar tampak. Transisi elektron yang terjadi dapat berupa elektron orbital π , σ , dan n , transisi transfer elektron dan transisi elektron orbital d dan f . Energi transisi tersebut dapat diabsorpsi sesuai dengan energi pada panjang gelombang sinar tampak (Skoog, 1998).

Dasar hukum dari spektroskopi UV-Vis adalah Hukum Lambert-Beer. Hukum Lambert-Beer menyatakan bahwa, sinar monokromatik yang melewati medium transparan akan mengalami penurunan laju intensitas yang berhubungan dengan ketebalan medium proporsional terhadap intensitas sinar. Persamaan Lambert-Beers sebagai berikut :

$$\log \frac{I_0}{I_t} = a b c \quad (2.6)$$

keterangan :

a= absorptivitas molar

b= jarak tempuh optik (lebar kuvet)

c= konsentrasi molar

(Basset, 1978)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dengan modifikasi *doping* Cu sehingga dihasilkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dimana nilai $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$. Hasil dari sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, piridin-FTIR, dan BET. Kemudian untuk uji katalisis digunakan reaksi antara TMHQ dengan isofitol.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pipet plastik, gelas ukur, wadah plastik, kaca arloji, spatula, *magnetic stirrer*, beaker gelas, oven, neraca analitik, *hotplate-stirer*, dan seperangkat alat refluks. Instrumentasi yang digunakan adalah difraksi sinar-X *Philips X-Pert*, spektrofotometer FTIR *Shimadzu*, adsorpsi gas N_2 *Quantachrome Nova* dan spektrofotometer UV-Vis *Thermo Scientific GENESYS 10S*.

3.1.2 Bahan

Bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah Mg turning (*SigmaAldrich*, 99.98%), Tembaga(II) Asetat Monohidrat (*Sigma Aldrich*, 99.98%), Metanol(*Merck*, 99,9%), HF (*Merck*,48%), aquabides, gas N_2 (*purity*99,95%), Trimetilhidrokuinon (TMHQ) (*Sigma Aldrich*, 97%), n-Heksana (*Merck*, 99,9%), Isofitol (*Sigma Aldrich*, 97%) dan Piridin (*Merck*, 99,5%).

3.2 Sintesis Katalis

3.2.1 Sintesis Katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

Sintesis katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dibuat sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Wuttke dkk. (2008) yaitu *Mg turning* direaksikan dengan metanol melalui pemanasan kondisi refluks pada suhu 65 °C hingga terbentuk $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ yang ditandai dengan terbentuknya emulsi putih. Kemudian ke dalam emulsi tersebut ditambahkan larutan HF 48% sedikit demi sedikit sesuai perhitungan stoikiometri, campuran tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga terbentuk sol yang homogen. Selanjutnya, sol tersebut diaduk terus menerus hingga terbentuk gel. Gel diperam pada suhu ruang selama beberapa hari sampai terbentuk gel yang stabil. Selanjutnya, gel stabil dikeringkan dengan cara vakum pada suhu 70 °C dan dilakukan kalsinasi pada suhu 300 °C. Padatan hasil pengeringan digerus sehingga didapatkan serbuk katalis. Serbuk katalis tersebut kemudian dikarakterisasi dan diuji aktivitas katalisnya dengan reaksi antara TMHQ dan isofitol.

3.2.2 Penyiapan Larutan Cu^{2+}

Serbuk tembaga (II) asetat monohidrat direaksikan dengan metanol dan sedikit aquabides, sesuai dengan kebutuhan untuk seluruh sintesis katalis. Kemudian larutan Cu^{2+} ini nantinya digunakan lebih lanjut dalam sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$.

3.2.3 Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

Sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dengan $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ dan $0,15$ dilakukan dengan cara yang sama dengan sintesis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$, hanya sebelum ditambahkan larutan HF 48%, ditambahkan terlebih dahulu larutan Cu^{2+} sesuai dengan kebutuhan. Kemudian dilakukan pemanasan kondisi refluks hingga terbentuk emulsi berwarna biru muda. Selanjutnya,

ke dalam emulsi biru muda tersebut ditambahkan HF 48% sedikit demi sedikit sesuai perhitungan stoikiometri, diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga terbentuk sol yang homogen. Tahap berikutnya sama dengan tahapan sintesis katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ hingga didapatkan serbuk katalis yang siap dikarakterisasi lebih lanjut.

3.3 Karakterisasi Katalis

3.3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Katalis dengan XRD

(Difraksi Sinar-X)

Hasil sintesis serbuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$) dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Diambil serbuk katalis sebanyak 0,1 gram untuk pengukuran XRD. Pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar $20-80^\circ$ dengan interval $0,05^\circ$. Sumber sinar yang digunakan adalah radiasi sinar CuK_α dengan panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$. Hasil dari difraktogram sinar-X yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan standar dari program PCPDFWIN database JCPDS-International Centre for Diffraction Data Tahun 2001.

3.3.2 Analisis Ikatan Katalis dengan Spektrofotometer FTIR

Hasil sintesis serbuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$) dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR agar diketahui ikatan yang ada pada katalis. Diambil serbuk katalis sebanyak 1,5-2 mg dan KBr sebanyak 0,5 gram, bersama-sama digerus dengan mortar agat. Kemudian campuran tersebut dicetak dengan cara *dipress* dengan alat penekan hidrolik sehingga terbentuk pelet yang transparan. Selanjutnya pelet yang transparan ini dianalisis dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang $4000-400 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi

Piridin-FTIR

Hasil sintesis serbuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$) ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin. Katalis dalam bentuk pelet dimasukkan kedalam pipa kaca dimana kedua ujung pipa kaca tersebut disumbat dengan glass wool. Katalis dipanaskan pada suhu $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan dialiri gas N_2 . Kemudian, salah satu ujung pipa kaca yang disumbat dengan glass wool dibuka, kemudian ditetesi dengan piridin tetes demi tetes. Tutup kembali ujung tersebut dengan glass wool. Dipanaskan kembali pada suhu $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan dialiri gas N_2 . Katalis didiamkan pada suhu ruang kemudian dianalisis dengan spektrofotometer FTIR.

3.3.4 Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Metode

Adsorpsi gas N_2

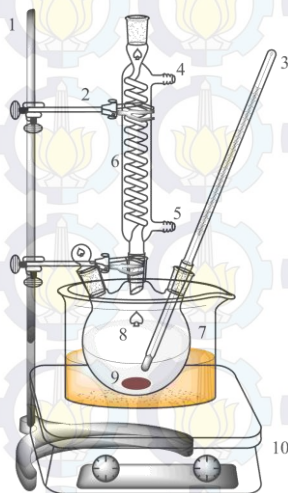
Pengukuran luas permukaan katalis dengan metode adsorpsi gas N_2 dilakukan pada suhu 77 K dalam keadaan vakum. Serbuk katalis hasil sintesis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$) *didegassing* dengan dialiri gas N_2 pada laju alir $30\text{ cm}^3/\text{menit}$, pada suhu $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 3 jam. Data yang diperoleh kemudian distandarisasi dengan program Quantrachrome® ASiQwin™.

3.4 Uji Katalisis melalui Reaksi Trimetilhidrokuinon

(TMHQ) dengan Isofitol

Hasil sintesis serbuk katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$) diuji aktivitas dan selektivitasnya melalui reaksi TMHQ dengan isofitol. Diambil TMHQ sebanyak $0,0152\text{ g}$, dimasukkan kedalam labu leher tiga kemudian ditambahkan katalis sebanyak $0,004\text{ g}$ dan 5 mL metanol. Selanjutnya, campuran dipanaskan dalam kondisi refluks (Gambar 3.1) pada suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit. Ditambahkan

isofitol sebanyak 40 μL sedikit demi sedikit dan dipanaskan dalam kondisi refluks pada suhu 60 $^{\circ}\text{C}$ selama 3 jam. Campuran dipisahkan dari katalis dengan bantuan *sentrifuge*. Filtrat yang diperoleh kemudian diekstraksi dengan n-heksanasebanyak 5kali masing-masing penambahan 1 mL, sehingga terbentuk dua lapisan. Kemudian dua lapisan tersebut dipisahkan sehingga didapatkan hasil lapisan atas dan lapisan bawah. Lapisan atas diencerkan dengan n-heksan sampai 10 mL sedangkan lapisan bawah diencerkan dengan metanol sampai 10 mL, selanjutnya hasil pengenceran tersebut dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.



Keterangan gambar:

1. Statif
2. Klem
3. Termometer
4. Air masuk
5. Air keluar
6. Kondensor
7. Penangas minyak
8. Labu leher tiga
9. Pengaduk
10. Hot plate

Gambar 3.1 Reaktor uji katalisis

Analisis dengan spektrofotometer UV-Vis dilakukan setelah pengukuran panjang gelombang maksimum (λ_{max}) dan pembuatan kurva kalibrasi dari TMHQ dalam pelarut metanol, α -tokoferol dalam pelarut metanol dan n-heksan, benzofuran dalam pelarut metanol. Persamaan kurva kalibrasi tersebut digunakan pada perhitungan konsentrasi dari TMHQ, α -tokoferol, dan benzofuran hasil reaksi yang didasarkan pada absorbansi

yang terukur. Penentuan konversi, *yield* (hasil reaksi), dan selektivitas dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

- Konversi

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Reaktan awal} - \text{Reaktan akhir}}{\text{Reaktan awal}} \times 100\% \quad (3.1)$$

- *Yield*

$$\text{Yield} = \frac{\text{Produk yang terbentuk}}{\text{TMHQ (awal-akhir)}} \times \text{Konversi} \quad (3.2)$$

- Selektivitas

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Hasil reaksi produk terbentuk}}{\text{Reaktan terkonversi}} \times 100\% \quad (3.3)$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

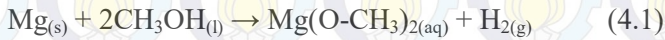
Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dengan modifikasi *doping* Cu sehingga dapat dihasilkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dimana nilai $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{ dan } 0,15$. Hasil dari sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ kemudian dikarakterisasi struktur kristal katalis dengan XRD, hasil spektra katalis dianalisis vibrasi ikatannya dengan FTIR, ditentukan keasaman katalis dengan metode adsorpsi piridin-FTIR, diukur luas permukaan katalis (S_{BET}) dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Kemudian untuk uji katalisis dilakukan melalui reaksi antara TMHQ dengan isofitol.

4.1 Hasil Sintesis Katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis magnesium fluorida terhidroksilasi dengan metode sol-gel. Menurut Perego dan Villa (1997), metode sol-gel memiliki kelebihan yaitu tingkat homogenitas tinggi pada hasil sintesis padatan, memiliki luas permukaan yang besar, volume pori dan distribusi ukuran pori yang merata. Selain itu, metode sol-gel dapat dilakukan pada temperatur yang rendah. Metode sol-gel pada umumnya terdapat beberapa tahapan, yaitu tahapan hidrolisis dari suatu logam alkoksida yang terbentuk biasanya dalam alkohol dan air. Setelah itu, proses polimerisasi kondensasi yang menghasilkan gel (Ertl, H. Knözinger, 1999).

Metode sintesis katalis ini dirujuk dari penelitian Wuttke dkk. (2008) yaitu sintesis katalis $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$. Prekursor yang digunakan pada penelitian ini adalah Mg *turning* sebagai sumber kation Mg^{2+} , HF sebagai sumber anion F^- serta metanol sebagai pelarut sekaligus sebagai *gelating agent*. Tahapan sintesis katalis diawali dengan pembentukan $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ dari reaksi antara Mg *turning* dengan metanol. Reaksi tersebut dilakukan dalam kondisi

refluks pada suhu 65 °C hingga terbentuk emulsi putih yang merupakan indikasi terbentuknya $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ (Gambar 4.1). Reaksi pembentukan logam alkoksida ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) sebagai berikut :



Gambar 4.1 Emulsi $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$

Selanjutnya, ditambahkan larutan HF sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* hingga terbentuk sol putih keruh. Penambahan HF aqueous pada sintesis magnesium fluorida terhidroksilasi dengan rasio OH/F (1,5/0,5), dapat menghasilkan luas permukaan yang tinggi dengan metode sol-gel (Scholz, 2012).

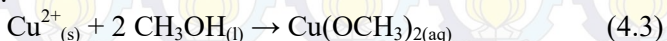
Pada saat penambahan HF 48% kemudian diaduk terus menerus terjadi reaksi secara simultan antara magnesium metoksida dengan HF dan magnesium metoksida dengan air yang terkandung dalam HF 48%. Pada saat pengadukan yang terus menerus ini terjadi tahapan polimerisasi dan terbentuk jaringan gel menjadi magnesium fluorida terhidroksilasi, reaksi ditampilkan pada Persamaan (4.2) (Rüdiger, 2007). Hal ini ditandai dengan campuran menjadi lebih kental dan keruh. Menurut Wuttke dkk. (2008), reaksi yang terjadi saat penambahan larutan HF pada $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ sebagai berikut :



Gel yang terbentuk kemudian diperam (*aging*) pada suhu ruang selama beberapa hari agar terbentuk gel yang stabil. Pada proses pemeraman ini akan terbentuk dua lapisan, yaitu lapisan atas (fasa cair) dan lapisan bawah (fasa gel). Kemudian gel dikeringkan dengan vakum pada suhu 70 °C yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut, sehingga dihasilkan padatan putih (*xerogel*). Selanjutnya, padatan putih ini digerus dan dilakukan kalsinasi pada suhu 300 °C dan didapatkan serbuk katalis yang siap untuk dikarakterisasi lebih lanjut.

4.2 Hasil Penyiapan Larutan Cu²⁺

Pada penelitian ini diperlukan tembaga untuk *doping* sekaligus sebagai prekursor yaitu tembaga metoksida dalam sintesis katalis MgF_{0,66}(OH)_{1,34}. Tembaga yang digunakan berasal dari Cu(CH₃COO)₂.H₂O yang direaksikan dengan metanol dan sedikit aquabides. Aquabides perlu ditambahkan sedikit pada saat reaksi tembaga asetat karena kelarutan tembaga asetat dalam metanol rendah (Haynes, 2015). Menurut Nelson (2002), reaksi pembentukan tembaga metoksida (Cu(OCH₃)₂) adalah sebagai berikut :

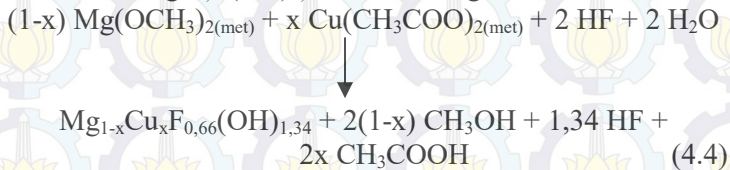


4.3 Sintesis Katalis Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}

Menurut Murthy dkk. (2015) suatu katalis dapat ditingkatkan aktivitasnya dengan metode *doping*. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan metode *doping* Cu dalam sintesis katalis MgF_{0,66}(OH)_{1,34}, sehingga akan dihasilkan katalis Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34} dengan variasi x= 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; dan 0,15.

Seperti pada sintesis katalis MgF_{0,66}(OH)_{1,34}, sintesis katalis Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34} dimulai dengan prekursor Mg(OCH₃)₂ (Gambar 4.1), kemudian emulsi putih tersebut ditambahkan larutan Cu²⁺ sedikit demi sedikit sambil diaduk dengan bantuan *magnetic stirrer* dan dilanjutkan pemanasan dalam keadaan refluks hingga homogen. Saat penambahan larutan

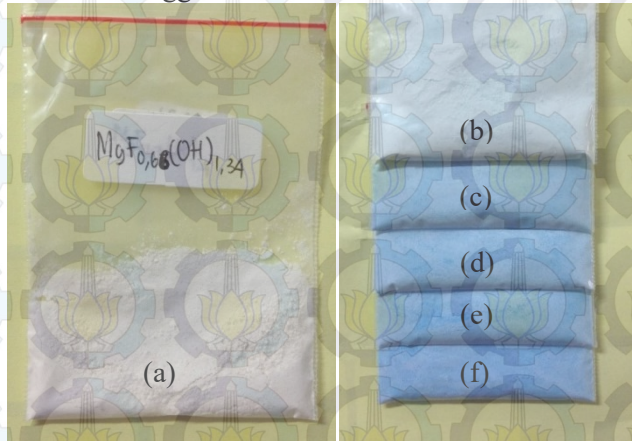
Cu^{2+} , campuran berubah warna menjadi biru muda dan kental (Gambar 4.2), hal ini merupakan indikasi terbentuk tembaga metoksida ($\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$) dalam emulsi $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$. Kemudian, ditambahkan HF 48% sedikit demi sedikit sambil diaduk secara kuat dan terus menerus hingga terbentuk sol yang homogen. Pada saat penambahan larutan HF terjadi kompetisi antara reaksi fluorisis dengan hidrolisis pada logam alkoksida. Namun, yang lebih dominan adalah reaksi fluorisis (Acham dkk., 2014). Selain itu, pengadukan yang terus menerus ini mengakibatkan terjadinya polimerisasi sehingga terbentuk gel. Reaksi dianalogikan dengan pembentukan $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ adalah sebagai berikut :



Gambar 4.2 Emulsi $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ yang sudah ditambahkan dengan $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$

Gel yang terbentuk kemudian diperam (*aging*) pada suhu ruang selama beberapa hari agar terbentuk gel yang stabil. Pada proses pemeraman ini terbentuk gel berwarna biru bening yang stabil. Kemudian gel dikeringkan dengan vakum yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut, sehingga dihasilkan padatan berwarna biru (*xerogel*). Semakin besar penambahan kadar Cu^{2+} dalam sampel, maka intensitas warna biru yang dihasilkan

semakin kuat (Gambar 4.3). Selanjutnya, padatan biru ini digerus dan dilakukan kalsinasi pada suhu 300 °C agar didapatkan berupa serbuk katalis sehingga mudah untuk dikarakterisasi lebih lanjut.



Gambar 4.3 Serbuk hasil sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ dengan x adalah (a) 0; (b) 0,025; (c) 0,05; (d) 0,075; (e) 0,1; dan (f) 0,15

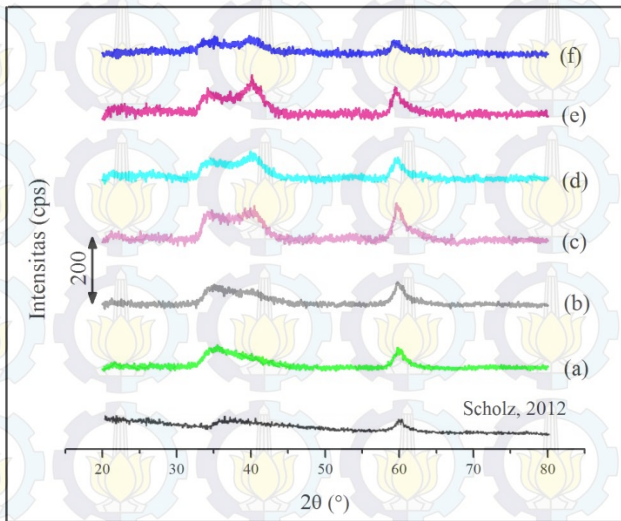
4.4 Hasil Karakterisasi

4.4.1 Karakterisasi Struktur Kristal Katalis dengan XRD (Difraksi Sinar-X)

Serbuk katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Menurut Wuttke dkk. (2008), struktur kristal yang dimiliki oleh katalis magnesium fluorida terhidroksilasi memiliki kristalinitas yang rendah, terlihat pada refleksi puncak yang lebar (Gambar 4.4).

Difraktogram yang diperoleh untuk semua sampel (a-f) memiliki puncak yang hampir mirip dengan difraktogram $MgF_{0,5}(OH)_{1,5}$ yang diamati oleh Scholz (2012). Jika difraktogram pada Gambar 4.4 (a) dicocokkan dengan difraktogram penelitian dari Scholz (2012), hasil pencocokan menunjukkan kesesuaian antara hasil sintesis dengan difraktogram penelitian dari Scholz

(2012). Puncak-puncak tersebut berada pada daerah $2\theta = 35$ dan 60° .



Gambar 4.4 Difraktogram hasil sintesis katalis

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$ dengan (a) $x=0$; (b) $x=0,025$; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,1$; (f) $x=0,15$

Selain itu, difraktogram hasil sintesis pada Gambar 4.4 (a-f) dicocokkan dengan standar *database* MgF_2 (PDF 70-2269), MgO (PDF 87-0651) dan CuO (PDF 80-1916). Hasil pencocokan tersebut menunjukkan bahwa tidak muncul puncak dari MgF_2 maupun MgO . Penambahan Cu menyebabkan muncul dua gundukan pada daerah antara $2\theta = 35-40^\circ$ (Gambar 4.4 (b-f)). Kemunculan dua gundukan tersebut merupakan indikasi terdapat pengaruh *doping* Cu dalam sampel seperti yang dilaporkan oleh Muhamad dkk. (2007) yang menyatakan, puncak Cu berada pada $2\theta = 35,7, 38,7$ dan $48,7^\circ$. Pada Gambar 4.4 (b-e), menunjukkan bahwa semakin besar penambahan kadar Cu^{2+} dalam sampel, maka intensitas puncak Cu semakin terlihat. Hal ini sesuai dengan penelitian Khotiba (2015), dimana semakin besar penambahan *doping* Cu maka intensitas puncak *doping* semakin terlihat.

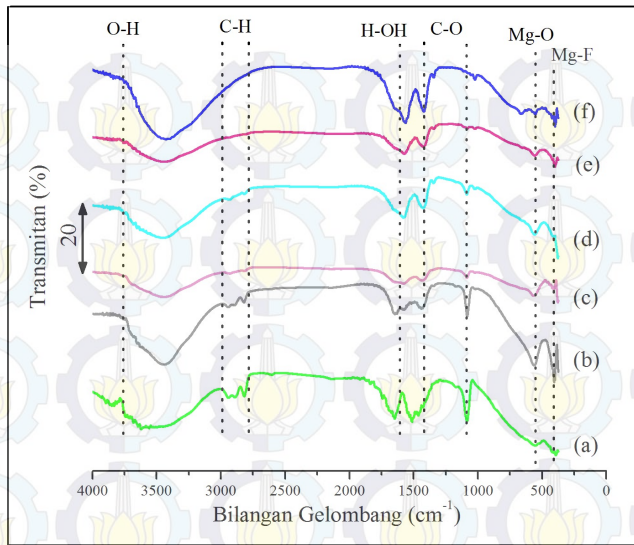
Hasil pencocokan difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15$) dengan difraktogram penelitian dari Scholz (2012) menunjukkan adanya pergeseran nilai 2θ (Tabel 4.1). Adanya pergeseran nilai 2θ merupakan indikasi bahwa *doping* Cu telah terjadi pada katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$.

Tabel 4.1 Nilai pergeseran 2θ Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

Nilai x pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$	2θ (°)		
0	35,15	-	59,90
0,025	34,15	40,37	59,90
0,05	34,59	40,09	59,62
0,075	34,59	40,09	59,62
0,1	34,31	40,37	59,34
0,15	35,15	40,09	59,34

4.4.2 Hasil Analisis Ikatan Katalis pada Spektra FT-IR

Serbuk katalis hasil sintesis dianalisis vibrasi ikatannya dengan spektrofotometer FTIR. Spektra yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.5. Pada bilangan gelombang 3700-3000 cm^{-1} , semua katalis memiliki puncak lebar yang merupakan vibrasi OH. Puncak tersebut merupakan indikasi adanya molekul H_2O yang terserap pada katalis. Keberadaan molekul H_2O juga dikonfirmasi dengan muncul puncak pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} akibat vibrasi dari molekul H_2O . Puncak pada bilangan gelombang 1460 cm^{-1} merupakan vibrasi dari C-O, dimana keberadaan gugus OH yang bersifat asam Brønsted pada permukaan katalis mengadsorpsi CO_2 di udara sehingga akan membentuk ion bikarbonat (HCO_3^-) (Scholz, 2012).

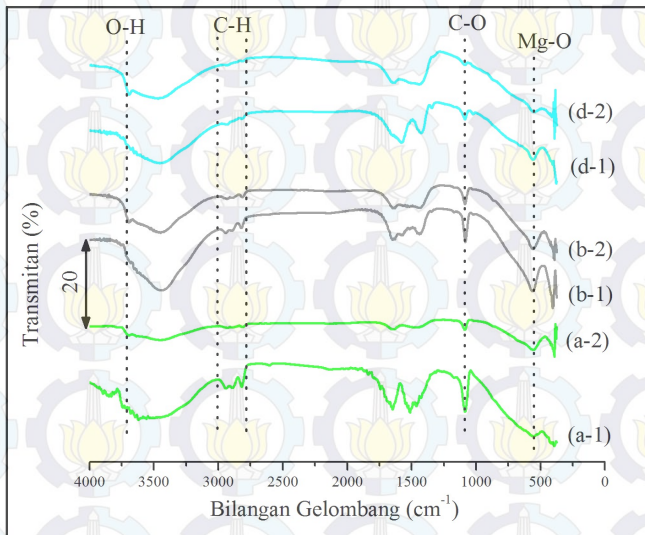


Gambar 4.5 Spektra FTIR xerogel $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$ dengan
(a) $x=0$; (b) $x=0,025$; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e)
 $x=0,1$; (f) $x=0,15$

Puncak pada bilangan gelombang 510 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan Mg-O, sedangkan untuk bilangan gelombang 490 cm^{-1} merupakan indikasi adanya vibrasi ikatan Mg-F (Prescott dkk., 2005). Menurut Arif dkk.(1999), vibrasi ikatan Cu-O pada spektra ini ditunjukkan pada bilangan gelombang 601 cm^{-1} , sedangkan puncak yang merupakan vibrasi ikatan Cu-F berada pada bilangan gelombang 435 cm^{-1} . Pada Gambar 4.5, ditunjukkan bahwa semakin besar penambahan kadar Cu^{2+} dalam sampel, maka intensitas puncak dari Cu-O semakin terlihat (Gambar 4.5 (d-f)).

Pada Gambar 4.5, terdapat puncak kecil pada bilangan gelombang $3000\text{-}2750 \text{ cm}^{-1}$ dan dikorelasikan dengan puncak pada bilangan gelombang 1080 cm^{-1} yang merupakan indikasi adanya gugus metoksi dalam sampel (Prescott, 2005), sehingga

perlu dilakukan kalsinasi agar puncak tersebut hilang. Hasil kalsinasi katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ditampilkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Spektra FTIR hasil kalsinasi katalis

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dengan (a-1) $x=0$ sebelum kalsinasi; (a-2) $x=0$ setelah kalsinasi; (b-1) $x=0,025$ sebelum kalsinasi; (b-2) $x=0,025$ setelah kalsinasi; (d-1) $x=0,075$ sebelum kalsinasi; (d-2) $x=0,075$ setelah kalsinasi

Sebelum dilakukan kalsinasi ditunjukkan pada Gambar 4.6 (a-1), (b-1), (d-1) setelah dilakukan kalsinasi ditunjukkan pada Gambar 4.6 (a-2), (b-2), (d-2). Setelah dilakukan kalsinasi, puncak pada bilangan gelombang yang merupakan indikasi gugus metoksi semakin tidak terlihat.

4.4.3 Hasil Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode

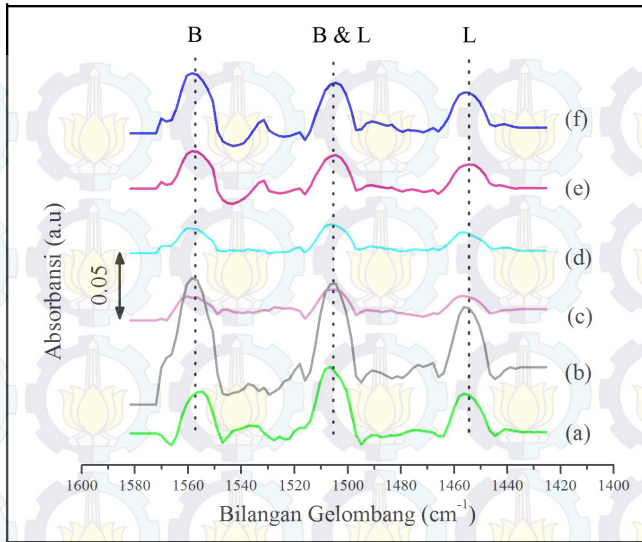
Adsorpsi Piridin-FTIR

Serbuk katalis hasil sintesis ditentukan keasamannya dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Menurut Murthy dkk.(2004) keasaman suatu katalis bergantung pada sifat permukaan katalis yang berupa asam Lewis ataupun asam Brønsted.

Perlakuan awal sampel sebelum diberi piridin bertujuan untuk menghilangkan air yang terserap secara fisik pada katalis, sehingga piridin dapat berikatan secara langsung dengan katalis.

Hasil keasaman katalis yang diperoleh berupa spektra FTIR dan ditampilkan pada Gambar 4.7. Spektra FTIR yang dihasilkan terdapat puncak khas yaitu sekitar 1560, 1500 dan 1460 cm^{-1} . Menurut Telleria dkk. (2013), pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1460 cm^{-1} merupakan pita serapan asam Lewis, sedangkan bilangan gelombang 1560 cm^{-1} merupakan pita serapan asam Brønsted. Menurut Cochon dkk. (2012), pada bilangan gelombang 1500-1569 cm^{-1} merupakan puncak dari asam Lewis dan asam Brønsted yang muncul secara bersamaan.

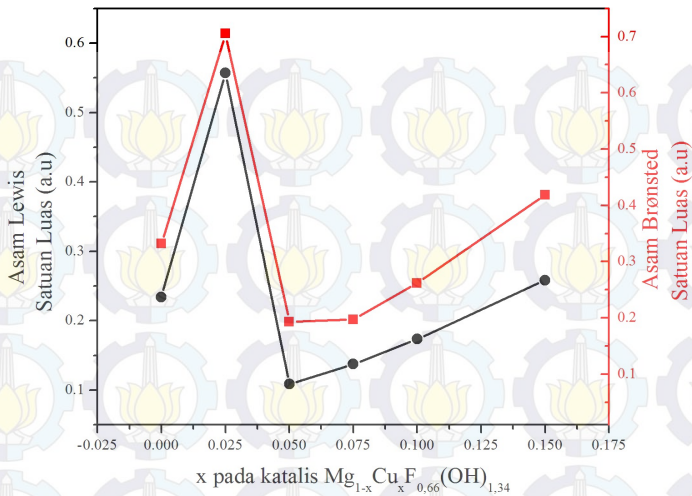
Pada Gambar 4.7 (c-f) menunjukkan semakin besar penambahan kadar Cu^{2+} dalam sampel, maka puncak khas sisi keasaman Lewis semakin tinggi. Hal itu dikarenakan Cu bersifat asam Lewis sehingga penambahan Cu sebagai *dopant* dapat mempengaruhi keasaman suatu katalis.



Gambar 4.7 Spektra FTIR hasil sintesis katalis

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dengan (a) $x=0$; (b) $x=0,025$;
(c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,1$; (f) $x=0,15$

Pada Gambar 4.8, aliran keasaman antara asam Lewis dengan asam Brønsted memiliki kecenderungan yang hampir sama, dimana semakin bertambahnya jumlah mol Cu maka sisi keasaman Lewis maupun sisi keasaman Brønsted semakin meningkat. Adapun urutan keasaman Lewis pada masing-masing katalis adalah $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$,



Gambar 4.8 Aluran katalis terhadap luasan dibawah puncak spektra FTIR : (—•—) keasaman Lewis dan (—■—) keasaman Brønsted

Besarnya keasaman katalis dapat ditentukan secara semikuantitatif melalui integrasi luasan dibawah puncak spektra FTIR. Hasil integrasi luasan puncak ditunjukkan dalam Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Keasaman Lewis dan Brønsted pada katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0.66}(OH)_{1.34}$

Katalis	Asam Lewis (Satuan Luas)	Asam Brønsted (Satuan Luas)
$MgF_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.315952	0.25158
$Mg_{0.975}Cu_{0.025}F_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.557333	0.70531
$Mg_{0.95}Cu_{0.05}F_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.108721	0.19312
$Mg_{0.925}Cu_{0.075}F_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.137439	0.19712
$Mg_{0.9}Cu_{0.1}F_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.173584	0.26186
$Mg_{0.85}Cu_{0.15}F_{0.66}(OH)_{1.34}$	0.258308	0.41864

4.4.4 Hasil Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan

Metode Adsorpsi gas N₂

Salah satu faktor yang dapat menentukan suatu aktivitas dari katalis adalah dengan cara mengetahui luas permukaan katalis. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Khotiba (2015). Definisi dari luas permukaan adalah luas permukaan padatan per satuan massa (m²/g). Pengukuran luas permukaan katalis Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34} (x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15) dilakukan dengan metode adsorpsi gas nitrogen.

Hasil pengukuran luas permukaan katalis Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34} (x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15) dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Luas Permukaan Katalis (S_{BET})

Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)
MgF _{0,66} (OH) _{1,34}	26,884
Mg _{0,975} Cu _{0,025} F _{0,66} (OH) _{1,34}	171,741
Mg _{0,95} Cu _{0,05} F _{0,66} (OH) _{1,34}	256,239
Mg _{0,925} Cu _{0,075} F _{0,66} (OH) _{1,34}	312,064
Mg _{0,9} Cu _{0,1} F _{0,66} (OH) _{1,34}	362,011
Mg _{0,85} Cu _{0,15} F _{0,66} (OH) _{1,34}	306,272

Luas permukaan katalis yang ditampilkan pada Tabel 4.3 secara berurutan dari yang terbesar adalah Mg_{0,9}Cu_{0,1}F_{0,66}(OH)_{1,34} > Mg_{0,925}Cu_{0,075}F_{0,66}(OH)_{1,34} > Mg_{0,85}Cu_{0,15}F_{0,66}(OH)_{1,34} > Mg_{0,95}Cu_{0,05}F_{0,66}(OH)_{1,34} > Mg_{0,975}Cu_{0,025}F_{0,66}(OH)_{1,34} > MgF_{0,66}(OH)_{1,34}. Semakin besar mol *doping* Cu yang ditambahkan dalam sampel, maka luas permukaan semakin besar dan mencapai maksimum pada katalis Mg_{0,9}Cu_{0,1}F_{0,66}(OH)_{1,34}. Pada saat Cu 0,15 mol terjadi penurunan luas permukaan katalis. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Indiyana (2013) yang menyatakan bahwa, kenaikan mol *doping* Cu tidak selalu seiring dengan kenaikan luas permukaannya.

4.5 Hasil Uji Katalisis melalui Reaksi Trimetilhidrokuinon

(TMHQ) dengan Isofitol

Hasil sintesis katalis $Mg_{1-x}Cu_xF_{0,66}(OH)_{1,34}$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15$) yang telah dikarakterisasi, diuji aktivitas dan selektivitasnya melalui reaksi antara TMHQ dan isofitol. Reaksi ini dipilih karena mekanismenya mengikuti prinsip reaksi alkilasi Friedel-Crafts yang melibatkan katalis bersifat asam Lewis (Coman dkk., 2007). Menurut Bonrath dan Netscher (2005), reaksi tersebut menghasilkan produk α -tokoferol dan benzofuran.

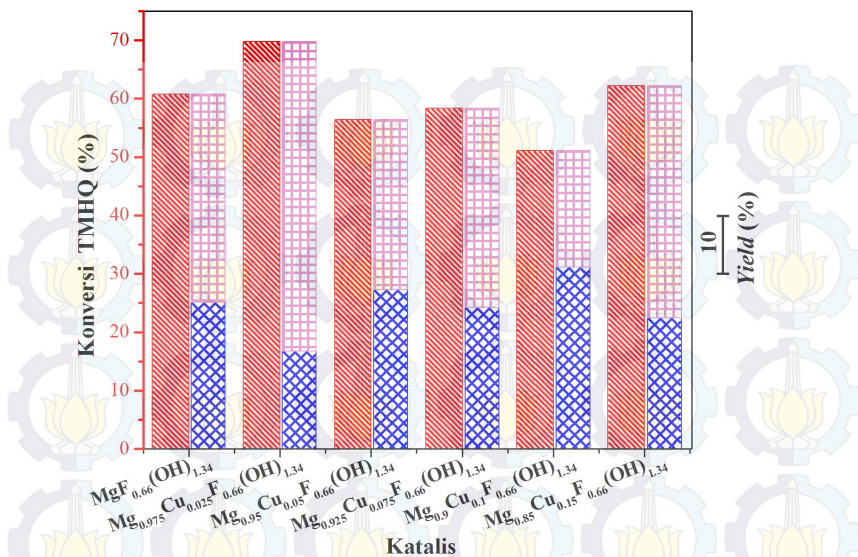
Pada penelitian ini, reaksi diawali dengan aktivasi TMHQ bersama katalis dalam pelarut metanol dalam kondisi refluks pada suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit, sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Setyawati (2010). Kemudian campuran tersebut ditambahkan isofitol dan dilanjutkan pemanasan dalam kondisi refluks selama 3 jam. Produk reaksi berupa cairan terpisah dari katalis yang mengendap dibagian bawah labu leher tiga. Hal tersebut merupakan indikasi bahwa katalis yang digunakan adalah katalis heterogen.

Produk hasil reaksi selanjutnya dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif dengan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran secara kualitatif dimulai dengan penentuan panjang gelombang maksimum TMHQ standar yang diperlukan untuk perhitungan konversi TMHQ. Hasil pengukuran diperoleh panjang gelombang maksimum pada $352,8\text{ nm}$. Penentuan panjang gelombang maksimum juga dilakukan terhadap zat standar dari yang mungkin yaitu α -tokoferol dan benzofuran. Hasil menunjukkan bahwa panjang gelombang maksimum α -tokoferol dalam n-heksan dan benzofuran masing-masing muncul pada $296,5$ dan 338 nm (Lampiran D). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Indyana (2013).

Setelah penentuan panjang gelombang maksimum, dilakukan pembuatan kurva kalibrasi, dari kurva kalibrasi ini diperoleh persamaan regresi linear yang dapat digunakan untuk

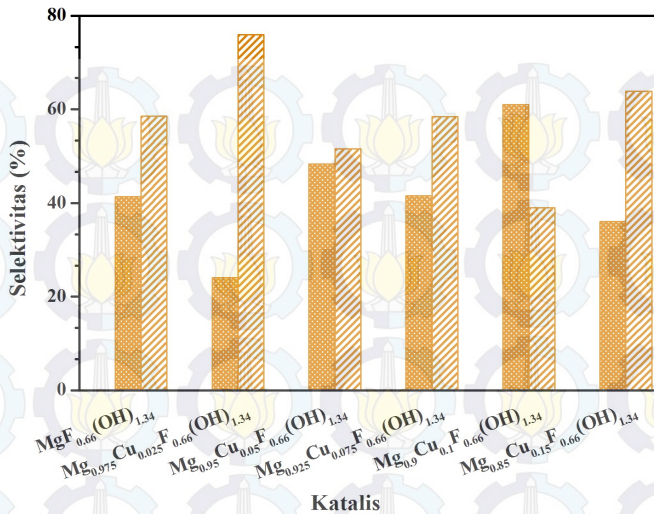
menghitung konsentrasi masing-masing senyawa, dalam hal ini TMHQ, α -tokoferol, dan benzofuran. Kurva kalibrasi ditunjukkan dalam Lampiran E. Data konsentrasi tersebut kemudian digunakan untuk menghitung konversi, *yield* dan selektivitas secara berturut-turut dengan Persamaan (3.1), (3.2) dan (3.3). Spektra UV-Vis hasil katalis $\text{MgF}_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$ ditampilkan pada Lampiran G.

Hasil masing-masing perhitungan berupa persentase konversi TMHQ dan *yield* (Lampiran F) yang ditampilkan dalam bentuk histogram pada Gambar 4.9. Pada histogram tersebut ditunjukkan bahwa konversi TMHQ setiap katalis berbeda-beda. Konversi TMHQ terbesar yaitu 69,76% diperoleh dengan katalis *doping* Cu sebesar 0.025 mol. Urutan konversi TMHQ pada reaksi TMHQ dan isofitol dimulai dari yang terbesar adalah $\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34} > \text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$. Berdasarkan urutan tersebut, hasil konversi TMHQ dari masing-masing katalis berbanding terbalik dengan *yield* benzofuran. Dimana semakin rendah konversi TMHQ maka *yield* benzofuran semakin tinggi.



Gambar 4.9 Histogram konversi TMHQ dan komposisi produk terhadap variasi katalis (= Konversi, = Yield Benzofuran, = Yield lain-lain)

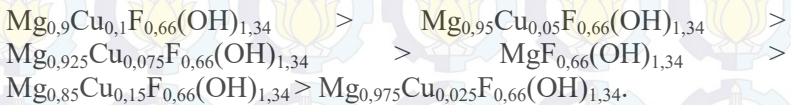
Selain konversi TMHQ dan *yield*, besarnya selektivitas pada masing-masing katalis juga dihitung dengan Persamaan (3.3). Hasil perhitungan selektivitas terhadap benzofuran dan produk lain ditampilkan pada Gambar 4.10. Hasil tersebut menunjukkan bahwa *doping* Cu kedalam $\text{MgF}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$ berpengaruh dalam selektivitas katalis.



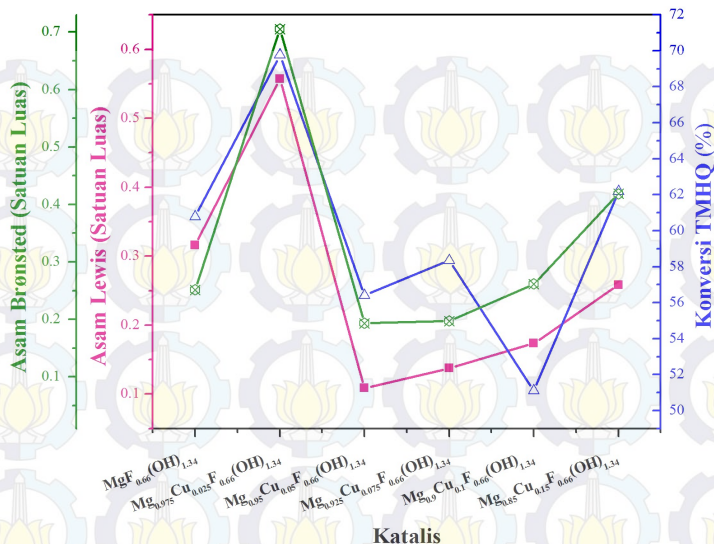
Gambar 4.10 Selektivitas katalis terhadap produk reaksi (

= Benzofuran, = Lain-lain)

Urutan selektivitas benzofuran mulai dari terbesar adalah

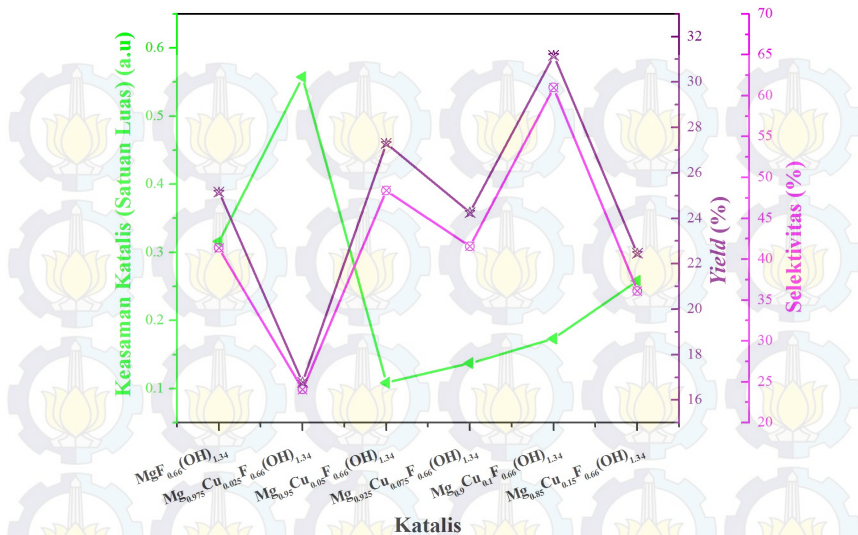


Jika dikorelasikan antara hasil katalisis dengan karakterisasi katalis, yaitu hasil keasaman dan luas permukaan maka dapat disimpulkan bahwa konversi TMHQ memiliki kecenderungan yang sama dengan keasaman katalis dalam hal ini asam Lewis dan asam Brønsted, dimana semakin tinggi keasaman, maka semakin tinggi konversi TMHQ. Korelasi ini ditampilkan dalam bentuk kurva pada Gambar 4.11.



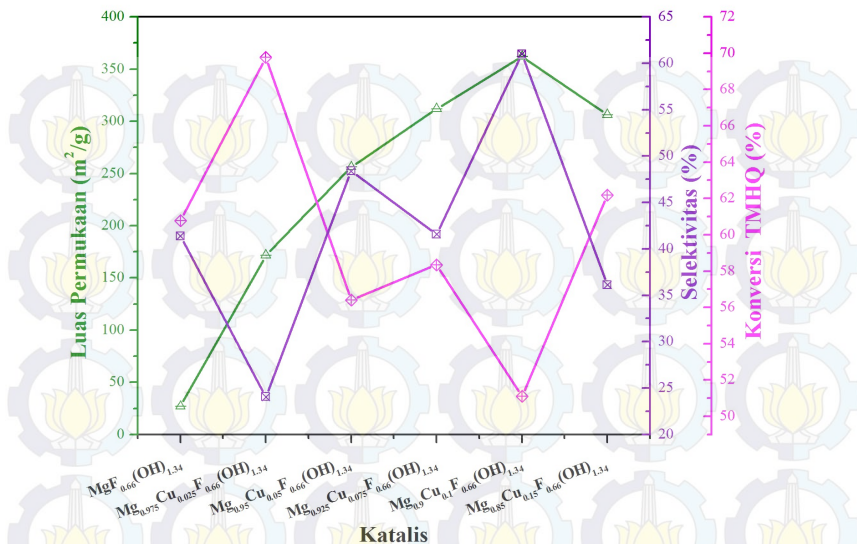
Gambar 4.11 Kurva korelasi antara keasaman pada katalis dengan konversi TMHQ (— ■ — = Keasaman Katalis Lewis, — ☒ — = Keasaman Katalis Brønsted, — △ — = Konversi TMHQ)

Hasil uji katalisis dapat diambil suatu korelasi antara keasaman katalis, dalam hal ini asam Lewis dan asam Brønsted terhadap *yield* dan selektivitas benzofuran. Korelasi ini ditampilkan dalam bentuk kurva pada Gambar 4.12. Profil keasaman baik asam Lewis dan asam Brønsted menunjukkan kecenderungan yang sama. Semakin besar keasaman katalis, *yield* dan selektivitas terhadap benzofuran semakin rendah.



Gambar 4.12 Kurva korelasi antara keasaman katalis dengan *yield* dan selektivitas benzofuran (— ◀ — = Keasaman katalis, — ◻ — = Selektivitas Benzofuran, — * — = *Yield* Benzofuran)

Sementara itu, korelasi antara luas permukaan katalis (S_{BET}) dengan *yield* dan selektivitas benzofuran menunjukkan kecenderungan yang hampir sama. Korelasi ini ditampilkan dalam bentuk kurva pada Gambar 4.13. Diantara semua katalis hasil sintesis, luas permukaan katalis terbesar dicapai oleh katalis dengan selektivitas terhadap benzofuran terbesar yaitu katalis $\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$, akan tetapi secara keseluruhan tidak memberikan pola teratur keterkaitan antara luas permukaan dan selektivitas terhadap benzofuran.



Gambar 4.13 Kurva korelasi antara luas permukaan katalis dengan selektivitas benzofuran dan konversi TMHQ (— $\triangle$ — = Luas Permukaan, — $\square$ — = Selektivitas Benzofuran, — $\oplus$ — = Konversi TMHQ)

Secara keseluruhan, reaksi antara TMHQ dan isofitol pada penelitian ini menghasilkan produk yaitu benzofuran dan produk samping. Berdasarkan pembahasan diatas, dapat dilihat bahwa adanya *doping* Cu kedalam MgF_{0.66}(OH)_{1.34} dapat meningkatkan aktivitas, *yield* dan selektivitas katalis. Keasaman katalis baik Lewis maupun Brønsted tidak memberikan efek yang jelas untuk selektivitas dan *yield* benzofuran.

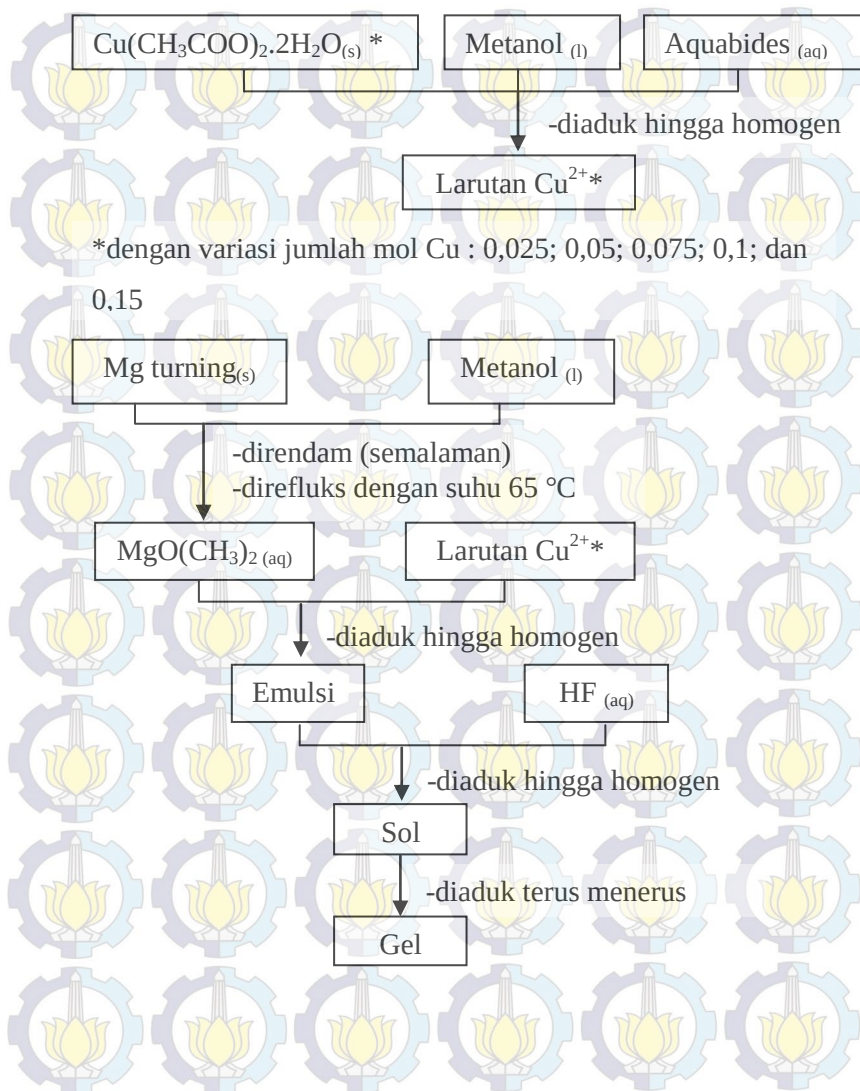
LAMPIRAN

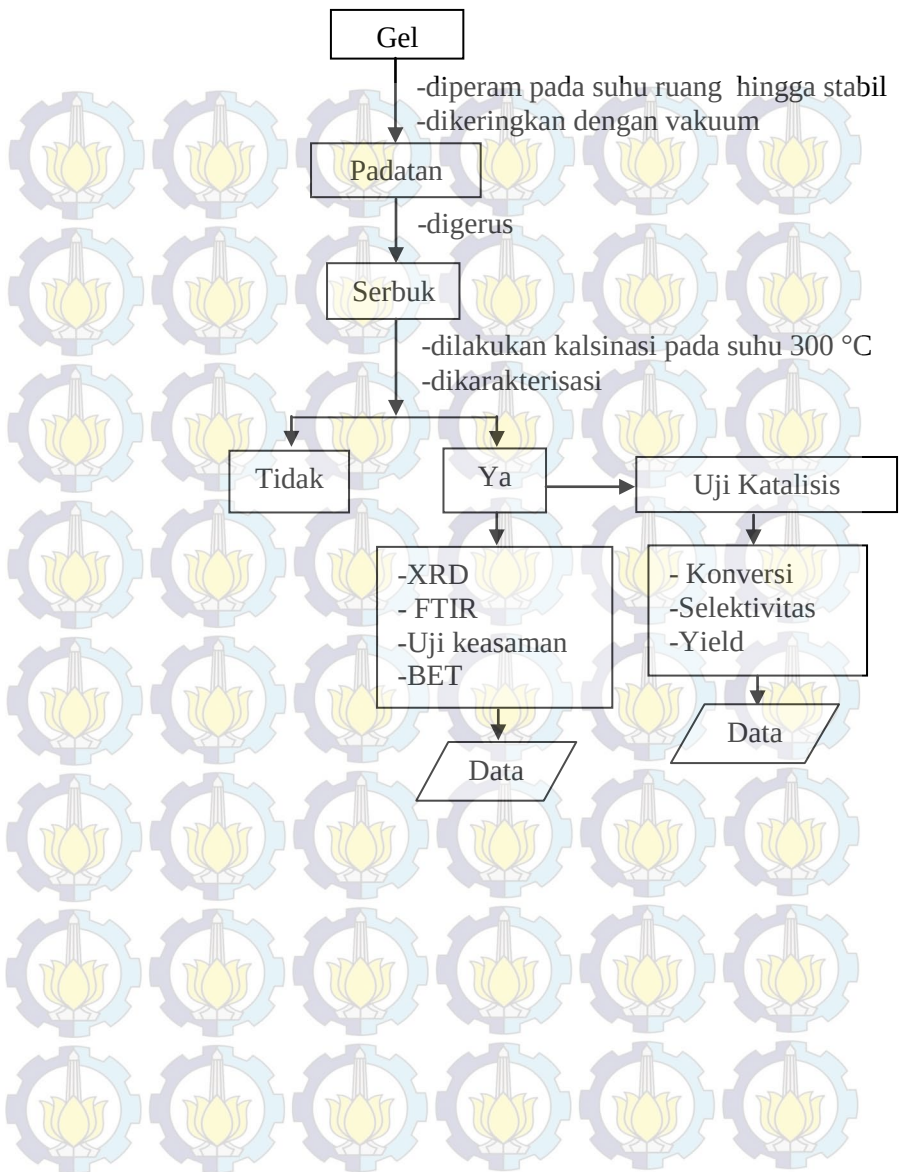
LAMPIRAN A – Skema Kerja

1. Sintesis Katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

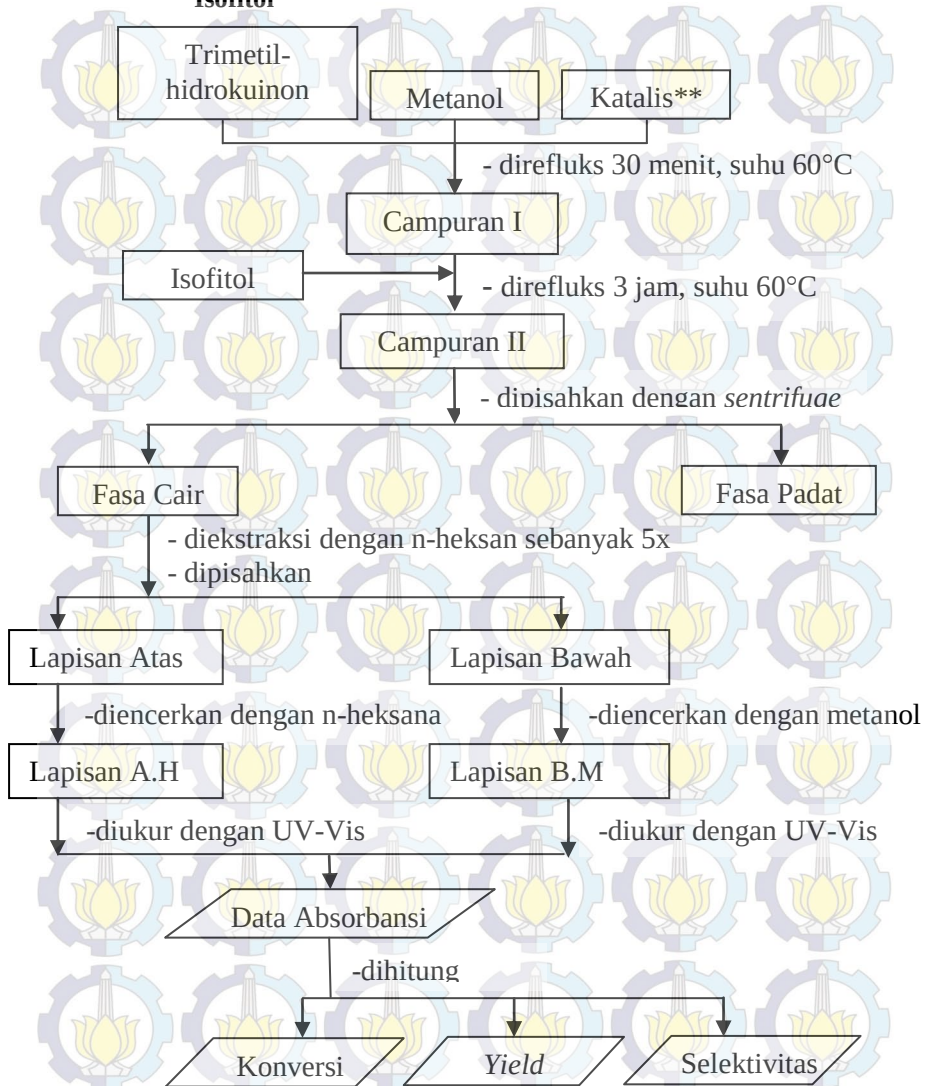


2. Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$





3. Uji Katalisis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol



**katalis $\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; \text{dan } 0,15$)

LAMPIRAN B – Database JCPDS-Internasional Centre of Diffraction Data PCPDFWIN 2001

MgF₂

70-2269	Wavelength= 1.54060					C
MgF ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Magnesium Fluoride	27.229	999*	1	1	0	
	35.254	173	1	0	1	
	38.888	7	2	0	0	
	40.430	767	1	1	1	
	43.700	247	2	1	0	
	53.489	841	2	1	1	
	56.169	234	2	2	0	
	60.768	144	0	0	2	
	63.517	41	3	1	0	
	64.811	18	2	2	1	
	67.838	101	1	1	2	
	68.078	311	3	0	1	
	71.461	42	3	1	1	
	73.757	9	3	2	0	
	74.549	1	2	0	2	
	77.818	40	2	1	2	
	81.274	4	3	2	1	
	83.483	28	4	0	0	
	86.871	30	4	1	0	
	87.434	80	2	2	2	
	89.847	39	3	3	0	

Peak height intensity. R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: UP6. Structural reference: Vidal-Valet, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

MgO

87-0953	Wavelength= 1.54060					C
MgO	2 θ	Int	h	k	l	
Magnesium Oxide	37.044	115	1	1	1	
	43.038	999*	2	0	0	
	62.497	448	2	2	0	
	74.831	50	3	1	1	
	78.889	110	2	2	2	

Periclas

Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 3.03	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)			
Ref: Schiebold, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 56, 430 (1927)			

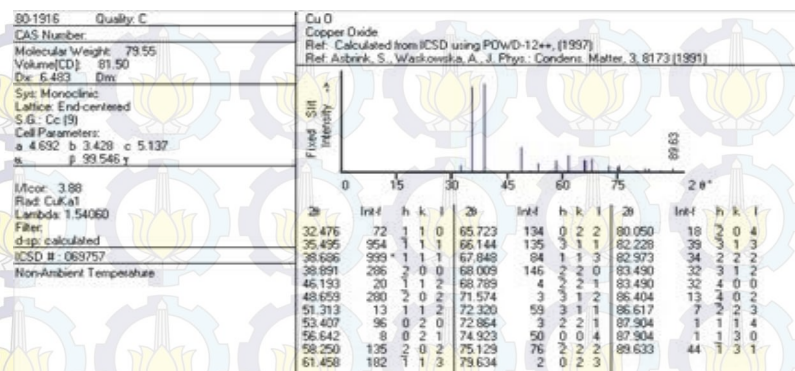
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)				
a: 4.2	b:	c:	A:	C:	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	
Ref: Ibid.					

Dx: 3.619	Dm: 3.560	ICSD #: 064930
-----------	-----------	----------------

Peak height intensity PSC: cF8. See PDF 78-0430. Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.08.

 . 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

CuO



LAMPIRAN C – Hasil Pengukuran Luas Permukaan (S_{BET})

1. Katalis $MgF_{0,66}(OH)_{1,34}$

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2006, Quantachrome Instruments
version 2.2

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis	Date: 2016/04/14	Report	Date: 4/15/2016
Operator: Indra Nafiyanto	Filename:	Operator: Indra Nafiyanto	
Sample ID: SAA.041.2016	Comment:	C:\QCdata\Physisorb\SAA041 2016.qps	
Sample Desc: $Mg_{0,67}(OH)_{1,34}$	Sample Volume:	0.06416 cc	
Sample weight: 0.1523 g	Outgas Temp:	300.0 C	
Outgas Time: 3.0 hrs	Bath Temp:	77.3 K	
Analysis gas: Nitrogen	Equil time:	60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	End of run:	2016/04/14 19:44:56	Instrument: Nova Station A
Analysis Time: 305.7 min			
Cell ID: 96			

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
Molec. Wt.:	28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.33820e-02	5.3111	8.4954e+00	2.01695e-01	7.3030	2.7681e+01
7.39200e-02	5.6876	1.1229e+01	2.26449e-01	7.6047	3.0800e+01
1.00246e-01	6.0769	1.4669e+01	2.55807e-01	7.9797	3.4466e+01
1.26083e-01	6.4092	1.8011e+01	2.77868e-01	8.2629	3.7260e+01
1.51438e-01	6.7096	2.1282e+01	2.99582e-01	8.5550	4.0002e+01
1.76588e-01	7.0101	2.4478e+01			

BET summary

Slope =	127.697
Intercept =	1.841e+00
Correlation coefficient, r =	0.999966
C constant =	70.368
Surface Area =	26.884 m²/g

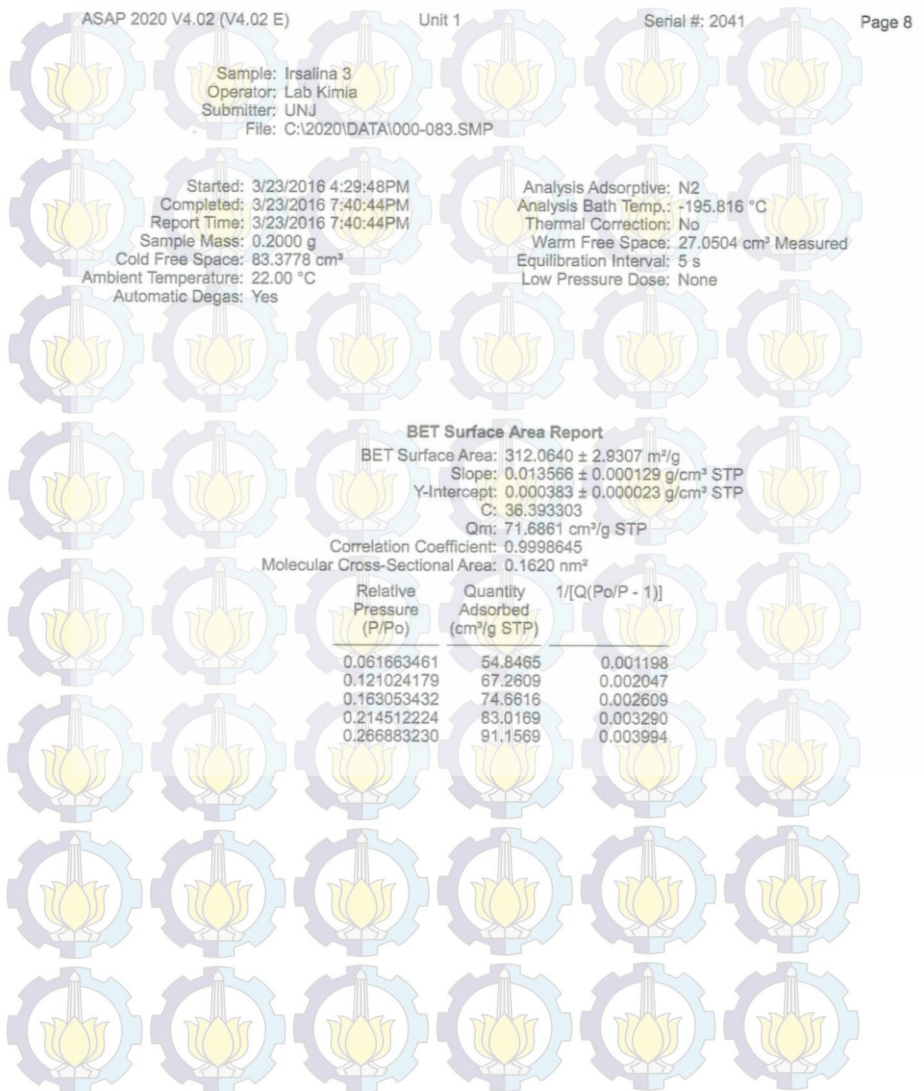
2. Katalis $\text{Mg}_{0.975}\text{Cu}_{0.025}\text{F}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$



3. Katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$



4. Katalis $\text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$



5. Katalis $\text{Mg}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{F}_{0.66}(\text{OH})_{1.34}$

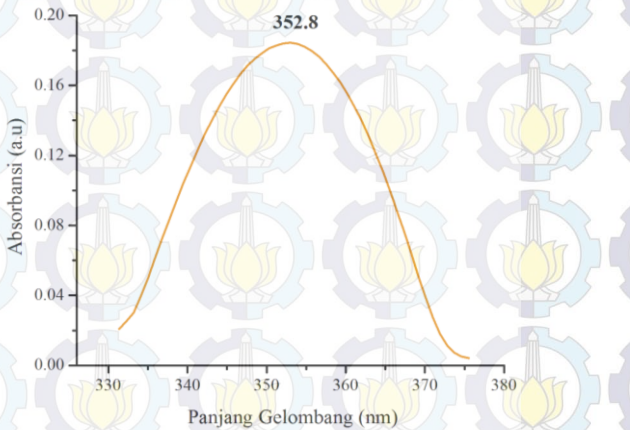


6. Katalis $\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

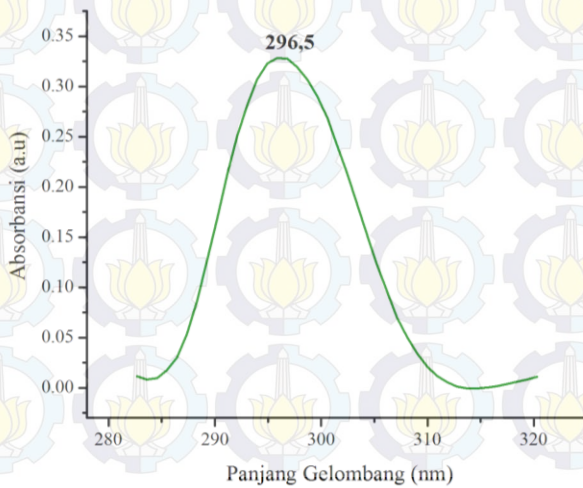


LAMPIRAN D – Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

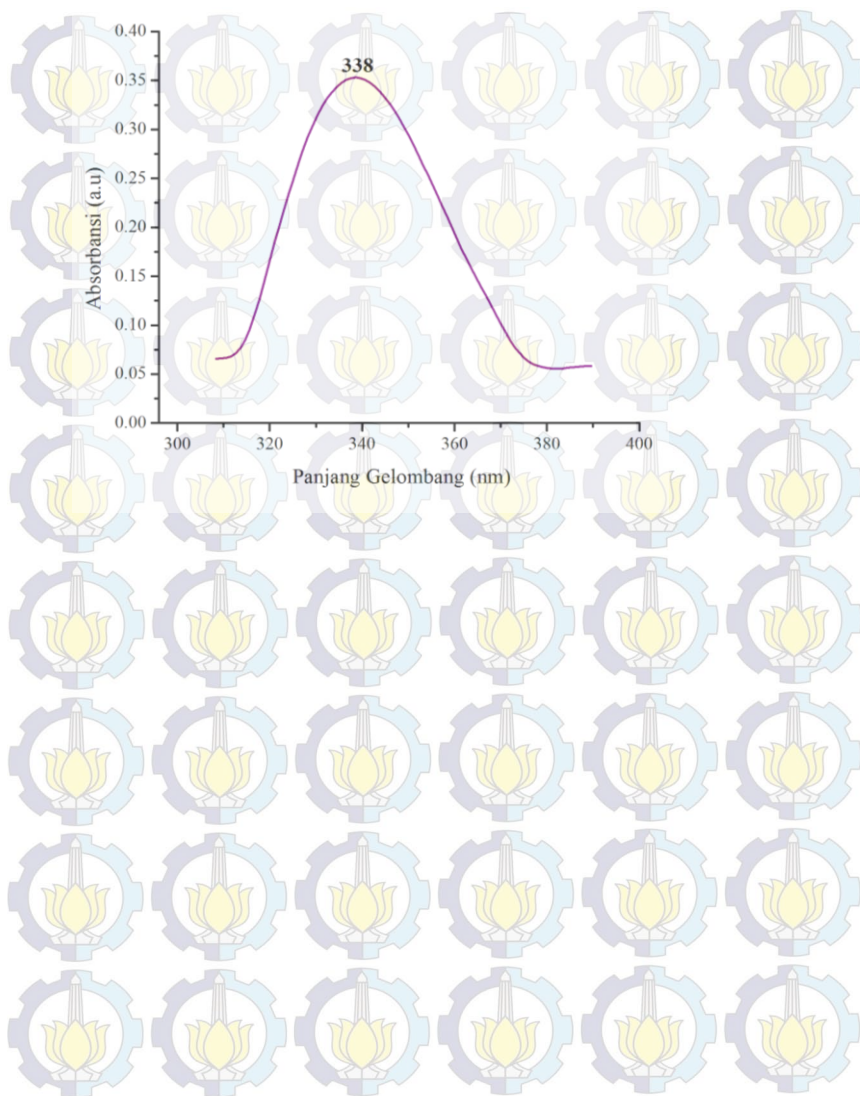
1. Panjang Gelombang Maksimum TMHQ dalam Metanol



2. Panjang Gelombang Maksimum α -tokoferol dalam N-Heksana



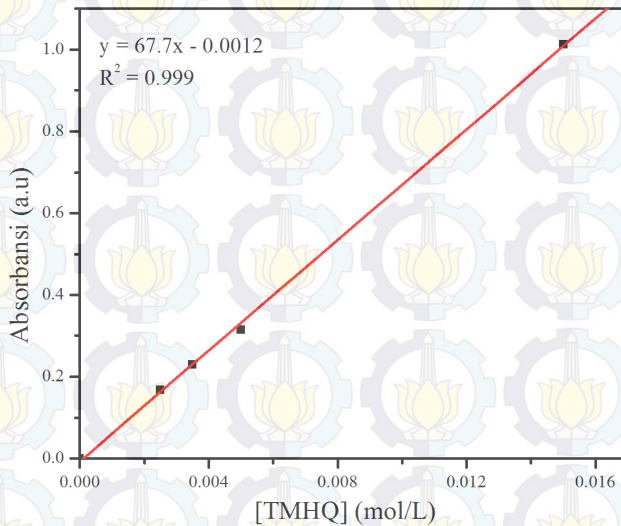
3. Panjang Gelombang Maksimum Benzofuran dalam Metanol



LAMPIRAN E – Kurva Kalibrasi

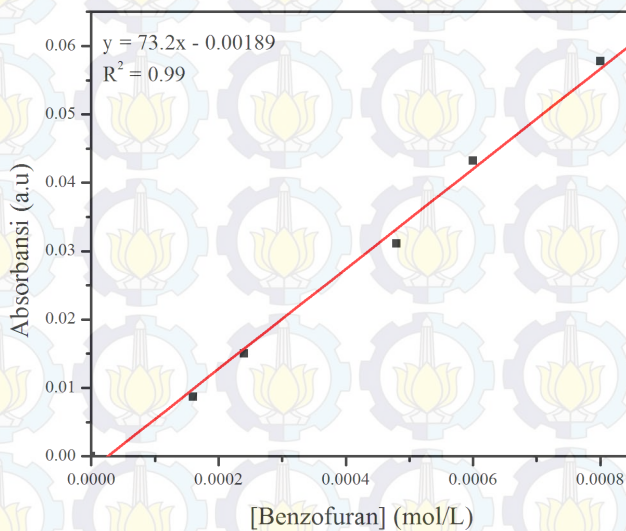
1. Kurva Kalibrasi TMHQ dalam Metanol

Konsentrasi (mol/L)	Absorbansi (a.u)
0	0
0,0025	0,168
0,0035	0,23
0,005	0,315
0,015	1,013



2. Kurva Kalibrasi Benzofuran dalam Metanol

Konsentrasi (mol/L)	Absorbansi (a.u)
0	0
0,00016	0,00871
0,00024	0,015
0,00048	0,03114
0,0006	0,0432
0,0008	0,05776



LAMPIRAN F – Perhitungan

Contoh Perhitungan pada Katalis



1. Konversi atau Aktivitas

Pengukuran absorbansi TMHQ pada $\lambda = 352,8 \text{ nm}$ adalah 0,019

$$V = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

TMHQ_{awal}

$$n \text{ TMHQ} = \frac{\text{massa}}{M_r} = \frac{0,152 \text{ g}}{152 \text{ mol/g}} = 0,1 \text{ mmol}$$

Persamaan regresi linear TMHQ yang diperoleh :

$$y = 67,7x - 0,0012$$

dimana :

$$y = A + Bx$$

$$x = \frac{y-A}{B}$$

dengan, x = Konsentrasi (mol/L)

y = Absorbansi

$$x = \frac{0,019 + 0,0012}{67,7} = 0,000302 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{mol TMHQ sisa} &= 0,000302 \text{ mol/L} \times 0,01 \text{ L} \times 10 \text{ mL} \\ &= 0,0000302 \text{ mol} \\ &= 0,0302 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Konversi atau Aktivitas} = \frac{\text{TMHQ awal} - \text{TMHQ akhir}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,1 - 0,0302}{0,1} \times 100\% = 69,76 \%$$

2. *Yield* dan Selektivitas

Pengukuran absorbansi benzofuran pada $\lambda = 338 \text{ nm}$ adalah 0,0104.

$$V = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

Persamaan regresi linear benzofuran yang diperoleh :

$$y = 73,2x - 0,00189$$

dimana :

$$y = A + Bx$$

$$x = \frac{y-A}{B}$$

dengan, x = Konsentrasi (mol/L)

y = Absorbansi

$$x = \frac{0,0104 + 0,00189}{73,2} = 0,0001678 \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{mol benzofuran} &= 0,0001678 \text{ mol/L} \times 0,01 \text{ L} \times 10 \text{ mL} \\ &= 0,00001678 \text{ mol} \\ &= 0,01678 \text{ mmol} \end{aligned}$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{Benzofuran}}{\text{TMHQ awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{0,01678}{0,1} \times 100\% = 16,78\%$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Yield benzofuran}}{\text{Konversi}} \times 100\%$$

$$= \frac{16,78}{69,76} \times 100\% = 24,054\%$$

Perhitungan yang sama digunakan untuk menghitung konversi, *yield* dan selektivitas terhadap benzofuran dan produk lain-lain dengan katalis yang lain.

LAMPIRAN G – Spektra UV-Vis Hasil Katalis

$\text{MgF}_{0,66}(\text{OH})_{1,34}$

- Absorbansi dalam pelarut Metanol

UV1100 Spectrophotometer

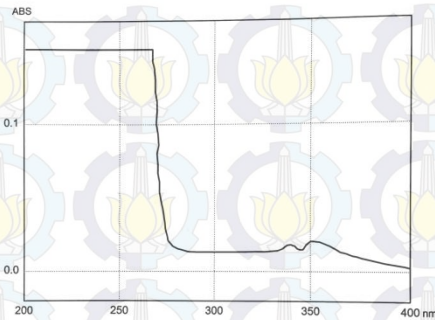
Serial NUM: 5210027

ROM Version: 20

Sample Name:

Date:

Operator:



Wavelength Scan

Data Mode:

ABS

Scan Range:

400.0-200.0nm

Slit Width:

4nm

Speed (nm/min) :

200nm/min

Lamp Change Wavelength:

340.0nm

Path Length:

Peak

WL (nm)

ABS

338.0

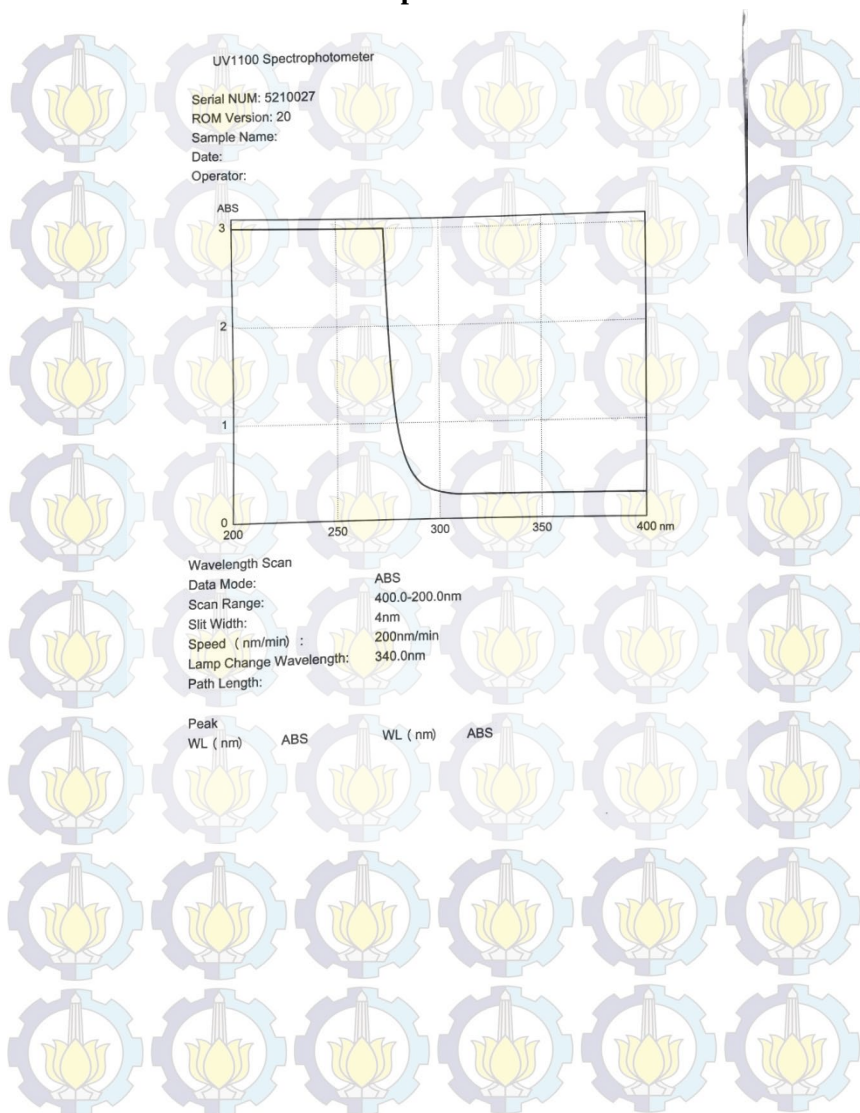
WL (nm)

352.8

ABS

0.0253

- Absorbansi dalam pelarut N-Heksan**



Tabel 1. Persentase Konversi, Yield dan Selektivitas pada Reaksi antara TMHQ dan Isofitol

Katalis	Konversi (%)	Yield		Selektivitas	
		Benzofuran	Lain-lain	Benzofuran	Lain-lain
$\text{MgF}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	60,78	25,157	35,625	41,389	58,61
$\text{Mg}_{0,975}\text{Cu}_{0,025}\text{F}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	69,76	16,785	52,972	24,062	75,94
$\text{Mg}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{F}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	56,41	27,299	29,116	48,389	51,61
$\text{Mg}_{0,925}\text{Cu}_{0,075}\text{F}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	58,35	24,256	34,089	41,573	58,43
$\text{Mg}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{F}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	51,10	31,168	19,929	60,998	39,00
$\text{Mg}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{F}_{0,67}(\text{OH})_{1,34}$	62,19	22,463	39,723	36,122	63,88

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

