



TESIS - SK 142502

**SINTESIS KATALIS $Mg_{1-x}Ni_x$ FOH SERTA KINERJA
KATALITIKNYA PADA REAKSI
TRIMETILHIDROKUIKON DAN ISOFITOL**

RIZKIA FITRI RADITYO
NRP 1414 201 028

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani
Dr. Afifah Rosyidah, M.Si

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANORGANIK
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016



THESES - SK 142502

**SYNTHESIS OF $Mg_{1-x}Ni_x$ FOH CATALYST AND ITS
CATALYTIC PERFORMANCE IN
TRIMETHYLHYDROQUINONE AND ISOPHYTOL
REACTION**

RIZKIA FITRI RADITYO
NRP 1414 201 028

SUPERVISOR
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani
Dr. Afifah Rosyidah, M.Si


MAGISTER PROGRAM
EXPERTISE FIELD OF INORGANIC CHEMISTRY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2016

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :
RIZKIA FITRI RADITYO
NRP. 1414 201 028

Tanggal Ujian : 24 Mei 2016
Tanggal Wisuda : September 2016

Disetujui oleh :


1. **Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani**
NIP. 19641224 198903 2 002


(Pembimbing I)


2. **Dr. Afifah Rosyidah, M.Si**
NIP. 19730112 199802 2 001

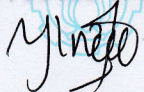
(Pembimbing II)


3. **Dra. Ratna Edianti, M.S, Ph.D**
NIP. 19600622 198603 2 002


(Penguji)

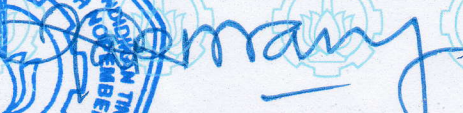

4. **Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D**
NIP. 19710425 199412 2 001

(Penguji)


5. **Yatim Lailun Ni'mah, M.Si, Ph.D**
NIP. 19840524 200812 2 006

(Penguji)


Direktur Program Pascasarjana,


Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D
NIP. 19601202 198701 1 001

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyusun tesis yang berjudul **“Sintesis dan Karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ serta Kinerja Katalitiknya pada Reaksi antara Trimetilhidroquinon dan Isofitol”**.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan Tesis ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani selaku dosen pembimbing atas semua bimbingan, masukan, arahan dan nasehat yang berharga dalam penyusunan tesis ini.
2. Prof Dr. Didik Prasetyoko M.Si selaku dosen wali dan ketua Jurusan Kimia FMIPA-ITS atas saran akademis
3. Kedua orang tua juga adekku atas dukungan serta doanya selama ini. Berkat doa ayah ibu aku bisa seperti sekarang ini.
4. Tim Jokiza (Mas Jopa dan Mas Izza) yang sudah menjadi partner terbaik selama penelitian dan penulisan tesis ini.
5. Buat kakak 2109100123 yang mau meluangkan waktu untuk mendengar keluh kesahku dan memberi semangat yang tidak pernah berhenti.
6. Teman-teman mahasiswa S2 Kimia angkatan 2014 terutama anak anorganik dan anak anak lab KME yang sudah mau menjadi pendengar serta memberi dukungan selama penelitian dan menyelesaikan tesis ini
7. Serta semua analis dan juga pihak pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan penulisan TESIS ini

Penulis menyadari bahwa dalam tesis ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu penulis berharap kritik dan saran yang membangun. Semoga tesis ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan.

Surabaya, 3 Mei 2016

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	iv
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	
2.1 Katalis.....	5
2.1.1 Katalis Homogen.....	6
2.1.2 Katalis Heterogen.....	8
2.2 Keasaman Katalis.....	12
2.3 Reaksi Antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol.....	14
2.4 Penggunaan Katalis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol.....	15
2.5 Metode Sol-Gel.....	17
2.6 Tinjauan Instrumen.....	21
2.6.1 Difraksi Sinar X.....	21
2.6.2 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	23

2.6.3	Metode Adsorpsi N ₂ untuk Pengukuran Luas Permukaan.....	25
2.6.4	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (HPLC).....	28
2.6.5	TGA/DTA (<i>Thermo Gravimetry Analysis/Differential Thermal Analysis</i>).....	30
2.6.6	<i>Scanning Electron Magnetic- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (SEM-EDX).....	32
 BAB III METODOLOGI PENELITIAN		
3.1	Alat dan Bahan.....	35
3.1.1	Alat.....	35
3.1.2	Bahan.....	35
3.2	Sintesis Katalis.....	35
3.2.1	Sintesis Katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	36
3.3	Karakterisasi Katalis.....	36
3.3.1	Karakterisasi Struktur Padatan Katalis dengan <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD).....	36
3.3.2	Penentuan Keasaman Padatan Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	36
3.3.3	Analisis termal dengan TGA/DTA.....	36
3.3.4	Struktur Padatan hasil pengeringan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi dengan X-Ray Diffraction (XRD).....	37
3.3.5	Penentuan ikatan padatan hasil pengeringan vakum dilanjutkan kalsinasi dengan analisis FT-IR.....	37
3.3.6	Penentuan Keasaman Padatan dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR.....	37
3.3.7	Pengukuran Luas Permukaan (<i>S_{BET}</i>) Katalis dengan Adsorpsi Gas N ₂	37
3.4	Uji Katalisis.....	38
3.4.1	Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol.....	38
3.4.2	Uji <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (HPLC).....	38
3.5	Penentuan Distribusi Unsur-Unsur pada Permukaan Katalis	

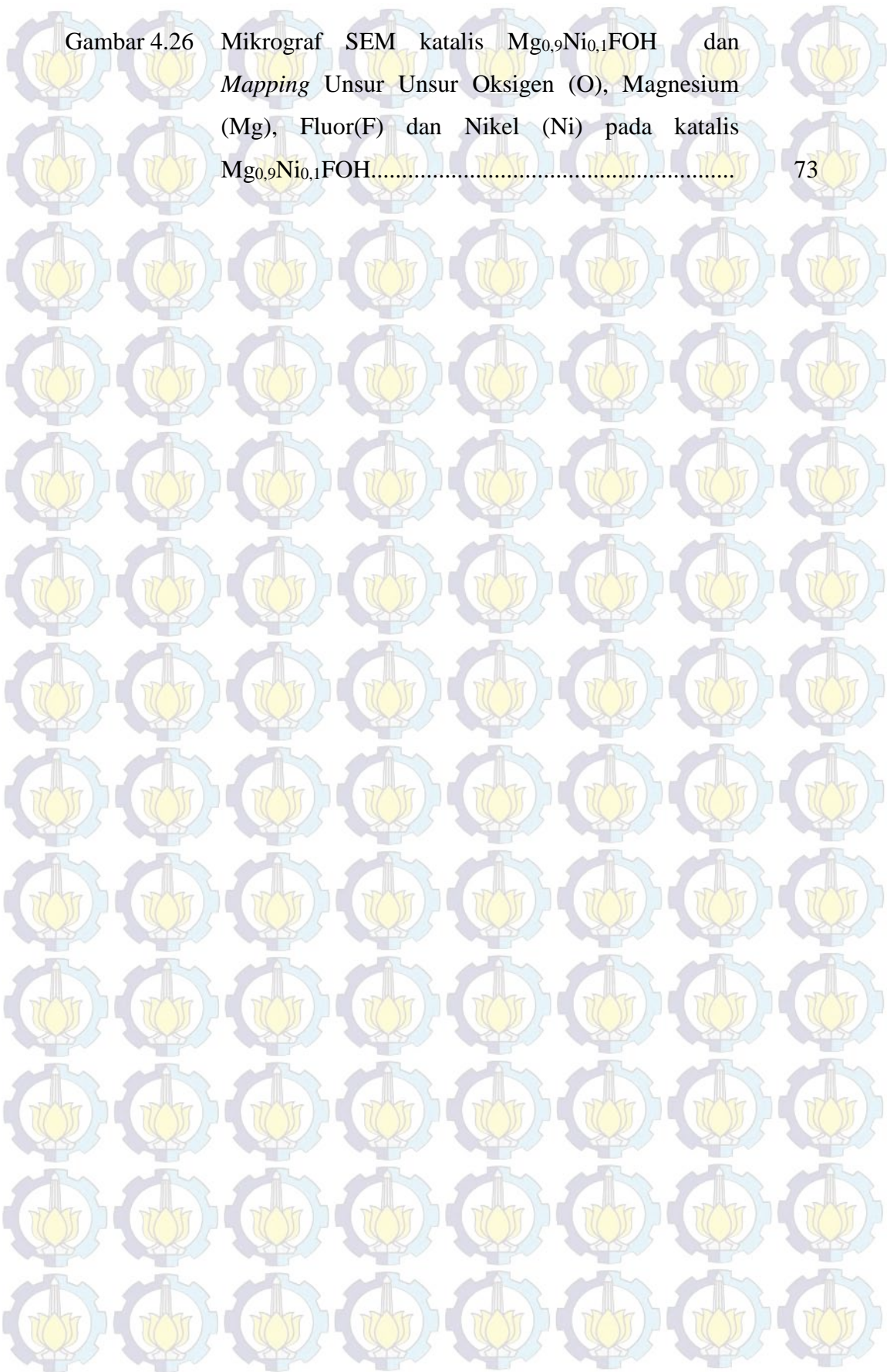
dengan SEM-EDX	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Hasil Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$	41
4.2 Analisis Termal untuk padatan putih $MgFOH$	47
4.3 Hasil Karakterisasi Struktur Padatan dengan difraksi sinar X (XRD).....	48
4.3.1 Padatan hasil pengeringan dengan vakum.....	48
4.3.2 Padatan hasil pengeringan dengan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi.....	51
4.4 Hasil karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan FT-IR.....	53
4.4.1 Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ hasil pengeringan dengan vakum.....	53
4.4.2 Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ hasil pengeringan dengan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi.....	55
4.5 Sifat Keasaman Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$	57
4.6 Penentuan Luas Permukaan (S_{BET}) Katalis dengan Adsorpsi Gas N_2	60
4.7 Uji Katalisis dalam reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol..	64
4.8 Distribusi Unsur-Unsur pada Permukaan $MgFOH$ dan $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$	72
BAB IV KESIMPULAN DAN SARAN	75
DAFTAR PUSTAKA	77
LAMPIRAN	91
BIODATA PENULIS	105

DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Siklus Reaksi Katalitik.....	6
Gambar 2.2	Siklus dan Diagram Energi Potensial untuk Oksida Katalitik pada CO dan O ₂	9
Gambar 2.3	Sisi Asam Brønsted dan Asam Lewis pada Padatan katalis Silika berpendukung Aluminium klorida.....	13
Gambar 2.4	Usulan Struktur dari Katalis MgFOH.....	14
Gambar 2.5	Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol.....	15
Gambar 2.6	Mekanisme Proses Pembentukan Sol-Gel.....	18
Gambar 2.7	Difraksi Sinar X.....	22
Gambar 2.8	Difraktogram MgF ₂ dengan suhu kalsinasi (a) 280°C, (b) 380°C dan (c) 480°C.....	23
Gambar 2.9	Interaksi piridin dengan permukaan logam oksida (a) asam Lewis, dan (b) asam Brønsted.....	24
Gambar 2.10	Spektra FTIR katalis HS-AlF ₃ , HS-AlF ₃ +HF, HSAIF ₃ /HF, HS-AlF ₃ /HF + CHClF ₂	25
Gambar 2.11	(a) Jenis kurva adsorpsi-desorpsi isotermal dan (b) Jenis kurva hysteresis-loop.....	27
Gambar 2.12	Bentuk pori (a) celah, (b) silinder, (c) corong, (d) botol tinta.....	28
Gambar 2.12	Isoterm adsorpsi-desorpsi N ₂ pada katalis MgF ₂ dengan suhu kalsinasi 400, 500 dan 600°C.....	28
Gambar 2.13	Komponen instrumen <i>High Performance Liquid Chromatography</i>	30
Gambar 2.14	Kromatogram HPLC dari ekstrak tumbuhan <i>White Snakeroot</i>	30
Gambar 2.15	Kurva TGA/TGA MgF ₂	32

Gambar 2.16	Skema Alat <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)...	33
Gambar 2.17	SEM-EDX $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{SO}_4$ yang dianneling suhu 900°C.....	34
Gambar 4.1	Magnesium metoksida dalam labu leher tiga.....	42
Gambar 4.2	Hasil pemeraman (<i>aging</i>).....	44
Gambar 4.3	Padatan putih hasil pengeringan dengan vakum.....	44
Gambar 4.4	Larutan induk Ni^{2+} dalam metanol.....	45
Gambar 4.5	Warna sol yang terbentuk pada proses doping (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,10 (e) Ni 0,15.....	46
Gambar 4.6	Warna padatan hasil doping (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,10 (e) Ni 0,15.....	47
Gambar 4.7	Profil TG-DTA MgFOH	47
Gambar 4.8	Difraktogram (a) MgF_2 (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$	48
Gambar 4.9	Difraktogram (a) MgFOH hasil pengeringan vakum; (b) MgFOH (Scholz dkk., 2012); (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (d) MgF_2	49
Gambar 4.10	Difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (a) $x=0$; (b) $x=$ 0,025; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,10$; (f) $x=0,15$	50
Gambar 4.11	Difraktogram (a) MgFOH hasil pengeringan vakum; (b) MgFOH hasil pengeringan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi; (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (d) MgF_2	51
Gambar 4.12	Difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (a) $x=0$; (b) $x=$ 0,025; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,10$; (f) $x=0,15$	52
Gambar 4.13	Spektra FT-IR katalis (a) MgF_2 ; katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e) $x=0,075$; (f) $x=0,10$; (g) $x=0,15$; (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$	54
Gambar 4.14	Spektra FT-IR katalis (a) MgF_2 ; katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e)	

	x=0,075; (f) x=0,10; (g) x=0,15; (h) Mg(OH) ₂	56
Gambar 4.15	Spektra FT-IR katalis (a) MgF ₂ ; katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH (b) x= 0; (c) x= 0,025; (d) x=0,05; (e) x=0,075; (f) x=0,10; (g) x=0,15.....	58
Gambar 4.16	Profil Keasaman Katalisi MgF ₂ dan Mg _{1-x} Ni _x FOH	59
Gambar 4.17	Kurva isoterm adsorpsi (-●-) dan desorpsi (-○-) (a) MgF ₂ ; katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH (b) x= 0; (c) x= 0,025; (d) x=0,05; (e) x=0,075; (f) x=0,10; (g) x=0,15; (h) Mg(OH) ₂	63
Gambar 4.18	Persentase Konversi TMHQ (■), <i>yield</i> Benzofuran (■) dan produk lain (■).....	65
Gambar 4.19	Hubungan antara Luas Permukaan terhadap Konversi dan <i>Yield</i> Benzofuran pada katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	66
Gambar 4.20	Hubungan antara Sifat Keasaman terhadap Konversi dan <i>Yield</i> Benzofuran pada katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	67
Gambar 4.21	Persentase Selektivitas Benzofuran (■) dan produk lain (■).....	68
Gambar 4.22	Hubungan antara Luas Permukaan terhadap Selektivitas Benzofuran pada katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	69
Gambar 4.23	Hubungan antara Sifat Keasaman terhadap Selektivitas Benzofuran pada katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	70
Gambar 4.24	Prediksi Mekanisme Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol dengan katalis Mg _{1-x} Ni _x FOH.....	71
Gambar 4.25	Mikrograf SEM katalis MgFOH dan <i>Mapping</i> Unsur Unsur Oksigen (O), Magnesium (Mg) dan Fluor pada katalis MgFOH	72



Gambar 4.26 Mikrograf SEM katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ dan Mapping Unsur Unsur Oksigen (O), Magnesium (Mg), Fluor(F) dan Nikel (Ni) pada katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Penggunaan Katalis Homogen dalam Berbagai Reaksi.....	7
Tabel 2.2 Penggunaan Katalis Heterogen dalam Berbagai Reaksi.....	10
Tabel 2.3 Penggunaan Katalis Heterogen dalam Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol.....	16
Tabel 2.4 Perbandingan berbagai macam jenis metode sintesis.....	20
Tabel 4.1 Intensitas dan Pergeseran Puncak pada Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ pada pola difraksi sinar X (XRD)	53
Tabel 4.2 Luas Permukaan (S_{BET}) Katalis MgF_2 , $MgFOH$ dan $Mg(OH)_2$	60
Tabel 4.3 Luas Permukaan (S_{BET}) Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$	61



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN A : Skema Kerja	91
LAMPIRAN B: Database <i>JCPDS-Internatinal Center for Diffraction Data</i> Tahun 2001	93
LAMPIRAN C : Hasil Analisis HPLC	95
LAMPIRAN D : Hasil Karakterisasi SEM-EDX	103

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penggunaan katalis homogen telah digunakan dalam berbagai reaksi kimia. Katalis homogen memiliki kelebihan yaitu aktivitas yang tinggi. Akan tetapi, katalis homogen memiliki beberapa kekurangan diantaranya proses pemisahan yang sulit akibat katalis homogen memiliki fasa yang sama dengan produk. Selain itu, proses pemisahan tersebut dapat menimbulkan pencemaran lingkungan karena katalis homogen dapat bersifat korosif (Wang dan Xu, 2004). Kelemahan lainnya adalah katalis homogen sulit diregenerasi akibat mengalami deaktivasi selama proses reaksi, sehingga tidak dapat digunakan berulang kali (Bonrath dan Netscher, 2005). Berbagai kelemahan yang ada pada katalis homogen menyebabkan pengembangan penelitian mengenai penggunaan katalis heterogen.

Kelebihan katalis heterogen adalah mudah dipisahkan dari produk karena katalis heterogen memiliki fasa yang berbeda dengan produk. Selain itu, katalis heterogen dapat diregenerasi, sehingga dapat digunakan kembali. Guo dkk., (2013) meneliti penggunaan katalis $\text{FeF}_3\text{-MgF}_2$ yang diaplikasikan untuk reaksi isomerisasi sitronelal dan menghasilkan konversi dan selektivitas terhadap produk isupulegol masing-masing sebesar 98 dan 73%. Qiao dkk. (2010) meneliti penggunaan katalis heterogen berupa katalis *doping* Ca ke dalam CuO-CeO_2 pada reaksi pembakaran metana yang menghasilkan konversi sebesar 85%. Selain mudah dipisahkan dan diregenerasi, katalis heterogen memiliki stabilitas termal yang cukup tinggi. Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Shiddiq (2014) bahwa katalis MgF_2 diaplikasikan pada reaksi transesterifikasi metil ester dengan suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam memberikan *yield* metil ester sebesar 71,292%.

Katalis heterogen memiliki sifat keasaman Brønsted dan Lewis yang dapat mempengaruhi suatu reaksi kimia (Atkins dkk., 2009). Peranan keasaman Brønsted yaitu memprotonasi reaktan serta berinteraksi dengan ikatan π . Pada

reaksi asetilasi gliserol, keasamaan Brønsted memiliki peranan dalam pembentukan ion asilium melalui tahap protonasi. Namun, keasamaan Brønsted yang tinggi menyebabkan selektivitas terhadap produk triasetilgliserol mengalami penurunan (Zhu dkk., 2013). Keasamaan Lewis pada katalis heterogen bertindak sebagai akseptor elektron. Salah satu reaksi yang melibatkan keasamaan Lewis adalah reaksi benzolasi anisol dengan katalis logam Galium dalam MgF_2 yang memberikan *yield* sebesar 79%. Dari uraian diatas, keasamaan Brønsted dan Lewis memiliki peranan penting dalam reaksi kimia. Salah satu reaksi yang membutuhkan keasamaan katalis adalah reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol.

Reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol mengikuti mekanisme reaksi *Friedl-Craft* yang membutuhkan katalis asam supaya reaksi dapat berlangsung. Reaksi ini menghasilkan dua produk yaitu berupa α -tokoferol dan benzofuran. Senyawa α -tokoferol memiliki manfaat berupa zat antioksidan, sehingga digunakan dalam produk kosmetik dan makanan. Sementara itu, senyawa benzofuran memiliki manfaat sebagai anti jamur dan mikroba (Liu dkk., 2011), sebagai antioksidan serta sensor *fluorescent* (Khanam dkk., 2015). Beberapa peneliti telah mengamati penggunaan katalis homogen maupun heterogen dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol.

Salah satu katalis heterogen yang telah digunakan dalam reaksi trimetilhidrokuinon dan isofitol adalah Nafion NR-50 yang diteliti oleh Schrage dan Bonrath (1999), Katalis Nafion NR-50 merupakan katalis asam Brønsted kuat dimana konversi dan *yield* diperoleh mencapai >90% dengan produk berupa α -tokoferol dan benzofuran. Akan tetapi, katalis mengalami deaktivasi dalam pelarut polar reaksi. Katalis heterogen lainnya yang telah digunakan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol adalah katalis impregnasi Al-bentonit (Ayudianingsih, 2007) yang menghasilkan selektivitas produk hingga 80%. Kelemahan dari katalis ini adalah produk reaksi masih sedikit tercampur dengan logam Al yang tidak terimpregnasi sempurna. Bonrath dkk. (2007) menggunakan katalis logam tanah jarang seperti $Bi(OTf)_3$, $Gd(OTf)_3$, $Ga(OTf)_3$ dan $Hf(OTf)_3$. Hasil yang diperoleh berupa *yield* dan selektivitas produk mencapai >90%. Akan

tetapi, logam tanah jarang relatif mahal dan sulit didapatkan serta memerlukan kondisi reaksi yang tidak mudah dilakukan.

Katalis MgF_2 telah digunakan dalam reaksi trimetilhidrokuinon dan isofitol (Indrayanah, 2011). Tetapi, produk yang dihasilkan hanya α -tokoferol dan tidak menghasilkan benzofuran. Berdasarkan pengamatan tersebut, hanya keasaman Lewis mempengaruhi selektivitas produk. Reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol merupakan reaksi yang melibatkan katalis yang bersifat asam. Katalis asam yang memiliki sisi asam Brønsted dan Lewis dapat meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol (Indriani, 2011; Rahmawati, 2013).

1.2 Rumusan Masalah

Menurut Wardhani (2013), katalisis MgF_2 pada reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol dipengaruhi keasamaan Brønsted karena asam Brønsted memiliki peranan dalam pembentukan karbokation dari isofitol melalui tahap protonasi. Tetapi katalis MgF_2 memiliki keasamaan Brønsted yang rendah (Richard dkk., 2014). Oleh karena itu, perlu modifikasi agar keasamaan Brønsted dari MgF_2 meningkat. Salah satu modifikasi adalah penggantian sebagian ion F pada MgF_2 dengan ion OH, dalam penelitian ini dilakukan sintesis $MgFOH$. Selain itu, keasaman Lewis dapat ditingkatkan juga dengan *doping* logam Ni. Menurut Devi (2011), *doping* logam Ni sebesar 0,15 mol ke dalam katalis MgF_2 dapat meningkatkan sifat keasaman Lewis yang semula tidak terdeteksi pada piridin-FTIR menjadi terdeteksi adanya puncak pada bilangan gelombang 1451 cm^{-1} dengan intensitas cukup tinggi dan luas permukaan katalis menjadi 5 kali semula.

Pada penelitian ini juga diamati konsentrasi *doping* optimum Ni dalam $MgFOH$. Menurut Murthy dkk. (2005) dan Murwani dkk. (2008) jumlah *doping* dapat mempengaruhi sisi aktif dan selektivitas katalis. Jumlah *doping* sebesar 0,04 dapat meningkatkan keasaman $AlCl_xF_{3-x}$ (Krahl dan Kemnitz, 2006). Pada penelitian ini dilakukan variasi jumlah *doping* sebesar 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 mol. Karena jumlah mol *doping* katalis yang telah dilakukan adalah

sebesar 0,01 hingga 0,15 (Murthy dkk., 2004; Krahl dan Kemnitz., 2006; Wuttke dkk., 2012).

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah meningkatkan keasaman Brønsted katalis MgF_2 dengan penambahan ion OH dan meningkatkan keasaman Lewis *doping* dengan logam Ni serta mengetahui kinerja katalis dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya bidang penelitian mengenai katalis heterogen meliputi pembuatan katalis dan aplikasinya dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol.

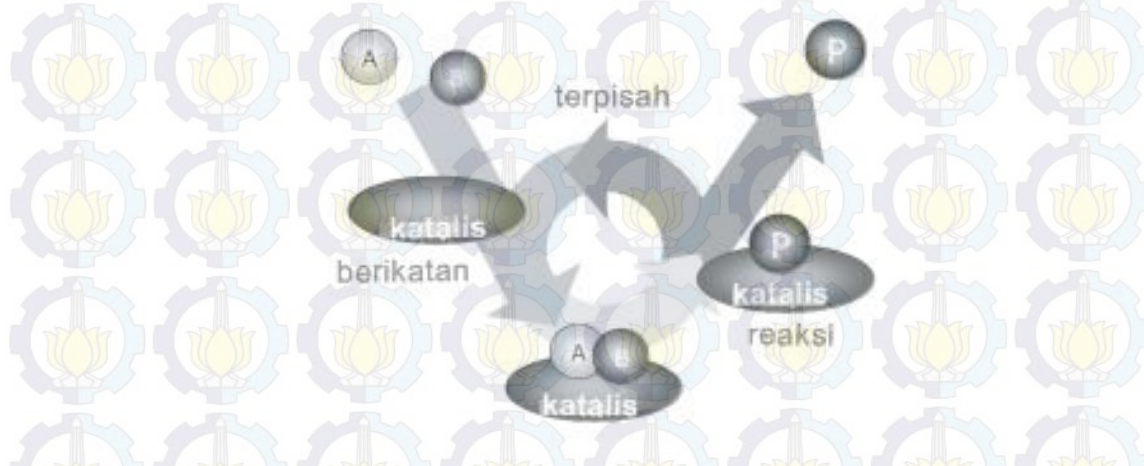
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Katalis

Istilah katalis pertama kali diperkenalkan oleh Berzelius pada tahun 1836 sebagai senyawa yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia tetapi tidak ikut terpakai dalam reaksi itu sendiri. Namun menurut pendapat Inglezakis dan Pouloupoulos (2006) mengatakan bahwa katalis merupakan senyawa yang dapat meningkatkan kecepatan suatu reaksi kimia dengan energi aktivasi yang lebih rendah dan turut berperan atau ikut terpakai dalam reaksi itu sendiri. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat karena dapat menurunkan energi aktivasi, sehingga molekul memiliki energi yang cukup untuk bereaksi secara lebih efektif daripada jalur reaksi tanpa katalis. Fungsi katalis adalah memberikan jalur baru untuk suatu reaksi yang dapat mempercepat jalannya suatu reaksi dengan cara membentuk ikatan dengan molekul yang bereaksi kemudian membentuk produk yang terlepas dari katalis dan meninggalkan katalis. Setelah itu, katalis tersebut berubah kembali ke bentuk semula dan dapat digunakan pada reaksi selanjutnya. Katalis tidak mengubah konsentrasi produk dalam kesetimbangan reaksi tersebut dan katalis hanya mengubah laju reaksi sehingga kesetimbangan produk dapat tercapai (Daintih, 2013).

Dalam katalis terdapat istilah reaksi katalitik. Reaksi katalitik dideskripsikan sebagai siklus dimana katalis berperan dan kembali dalam bentuk semula saat reaksi berakhir. Reaksi katalitik ditampilkan pada Gambar 2.1. Pada Gambar 2.1, dijelaskan bahwa reaksi katalitik antara dua molekul A dan B menghasilkan produk P. Siklus bermula dari pengikatan molekul A dan B pada katalis yang merupakan reaksi spontan, kemudian A dan B bereaksi secara kompleks untuk membentuk produk P yang mana produk P terikat pula pada katalis. Pada saat A dan B bereaksi secara kompleks, reaksi yang terjadi adalah reaksi eksotermis sehingga energi bebas yang dihasilkan sedikit dan berhubungan dengan energi aktivasi. Pada tahap akhir, produk P berpisah dari katalis kemudian meninggalkan

siklus reaksi dan membentuk produk sendiri dalam keadaan endotermis (Chorkendroff dan Neimantsvendriet., 2003).



Gambar 2.1 Siklus Reaksi Katalitik (Chorkendroff dan Neimantsvendriet., 2003)

Katalis yang baik adalah katalis yang memiliki aktivitas, selektivitas, *yield*, dan kestabilan yang tinggi sehingga dapat menghasilkan produk dalam jumlah banyak. Aktivitas merupakan kemampuan katalis mengkonversi reaktan menjadi produk, sedangkan selektivitas adalah kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan dari beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk utama diperoleh dengan produk samping yang didapatkan seminimal mungkin. *Yield* dapat didefinisikan sebagai banyaknya jumlah produk yang diinginkan per jumlah reaktan yang digunakan dalam reaksi. Kestabilan katalis yang tinggi sangat penting supaya katalis tersebut dapat memiliki aktivitas dan selektivitas yang cukup lama seperti pada saat awal digunakan. Selain itu, Kemudahan regenerasi katalis juga menjadi salah satu tolok ukur baik tidaknya katalis tersebut sehingga dapat digunakan kembali (Deuscheman dkk., 2009 ; Setyawan, 2003).

Katalis dapat dibedakan menjadi dua macam berdasarkan fasanya yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen dan heterogen dapat digunakan dalam reaksi sintesis benzofuran yang masing masing memiliki kelebihan dan kekurangan.

2.1.1 Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang berada dalam satu fasa dengan reaktannya. Katalis homogen pada umumnya memiliki aktivitas dan selektivitas

yang lebih tinggi dibanding dengan katalis heterogen karena setiap molekul katalis homogen bersifat aktif dengan reaktan akibat memiliki fasa yang sama, akan tetapi katalis homogen lebih sulit dipisahkan dari produk akhir reaksi (Gates, 1992). Contoh dari katalis homogen adalah garam logam dari asam organik, kompleks organometal dan karbonil dari Co, Fe dan Rh (Deutschmann dkk., 2009). Katalis homogen digunakan pada tekanan dan suhu rendah (Cox, 2004). Penggunaan katalis homogen telah dilakukan dalam beberapa reaksi sintesis disajikan pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Penggunaan Katalis Homogen dalam Berbagai Reaksi

Katalis	Kinerja Katalis		Literatur
	Konversi	Yield	
H ₂ SO ₄	98%	-	Goncalves dkk., 2011
PTSA	96%	-	
BF ₃ ·Et ₂ O	-	75%	Kukubo dkk., 2010
AlCl ₃	-	45%	
SnCl ₄	-	45%	
KOH	-	85%	Leung dan Guo, 2006
NaOH	-	86%	
CH ₃ ONa	-	89%	

Penggunaan katalis homogen dalam reaksi asetilasi gliserol telah diteliti oleh Goncalves dkk. (2011). Katalis yang digunakan adalah katalis H₂SO₄, katalis SnCl₂·2H₂O, katalis PTSA (p-toluenesulfonat). Penggunaan katalis H₂SO₄ menghasilkan konversi 98% dibandingkan dengan katalis SnCl₂·2H₂O sebesar 96% dan katalis p-TSA 85%. Hal ini disebabkan karena H₂SO₄ memiliki sisi asam Bronsted yang cukup besar. Namun katalis H₂SO₄ memiliki selektivitas terhadap produk diasetil sebesar 27% lebih kecil dibandingkan katalis SnCl₂·2H₂O yang memiliki selektivitas sebesar 46% disebabkan adanya faktor kondisi reaksi yang juga dapat mempengaruhi selektivitas produk reaksi.

Katalis asam homogen berupa BF₃·Et₂O, AlCl₃ dan SnCl₄ digunakan dalam reaksi sikloadisi antara benzokuinon dan trans stilben oksida selama 24 jam.

Masing masing katalis memiliki konversi sebesar 99,9; 96 dan 79% dan *yield* untuk produk 5-hidroksibenzofuran. sebesar 75, 45 dan 45%. keasamaan Lewis mempengaruhi pembentukan produk 5-hidroksibenzofuran. Namun, pada saat pemisahan katalis dengan produk mengalami kesulitan (Kukubo dkk., 2010)

Selain katalis homogen asam, katalis homogen basa pada reaksi organik. Salah satunya digunakan dalam reaksi transesterifikasi metil ester. Leung dan Guo (2006) meneliti penggunaan katalis homogen basa yaitu katalis KOH, NaOH dan CH₃ONa. Katalis tersebut digunakan dalam reaksi transesterifikasi dengan minyak goreng bekas dan rasio molar 7,5:1 dalam waktu 30 menit dan suhu 70°C. Yield yang diperoleh untuk masing masing katalis sebesar 85,3; 86 dan 89%. Namun kelemahan katalis homogen basa adalah terbentuk sabun akibat reaksi saponifikasi, selain *recovery* katalis juga sulit dan membutuhkan banyak biaya.

Dari uraian diatas, katalis homogen asam dan basa memiliki banyak kekurangan yaitu pemisahannya sulit. Oleh karena itu, salah satu alternatif yang dapat dilakukan adalah mengganti penggunaan katalis homogen dengan katalis heterogen.

2.1.2 Katalis Heterogen

Katalis Heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktannya. Umumnya katalis heterogen berupa padatan anorganik seperti logam, oksida, sulfida dan garam logam (Deuscheman dkk., 2009). Pada katalis heterogen, padatan mengkatalis molekul dalam gas maupun liquid. Sebagai contoh, reaksi yang terjadi pada pembuangan gas kendaraan, oksidasi katalis berupa CO berada pada permukaan logam mulia seperti platinum, paladium dan rhodium. Reaksi katalitik dimulai dari adsorpsi CO dan O₂ pada permukaan katalis, dimana molekul O₂ terpecah menjadi dua atom O.



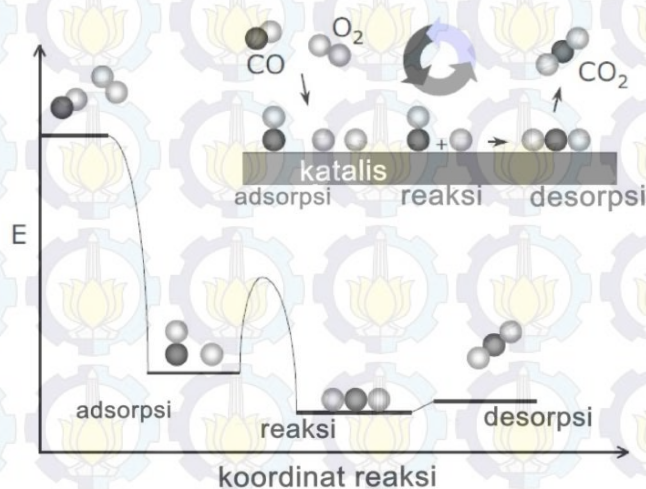
keterangan : kat* = sisi aktif di permukaan katalis

O*_(kat) = atom O yang teradsorpsi pada sisi aktif di

permukaan katalis

$\text{CO}^*_{(\text{kat})}$ = molekul CO yang teradsorpsi pada sisi aktif di permukaan katalis

Atom O teradsorpsi dan atom CO teradsorpsi kemudian bereaksi pada permukaan untuk membentuk CO_2 yang stabil dan tidak reaktif (Chorkendroff dan Neimantsvendriet, 2003).



Gambar 2.2 Siklus Reaksi dan Diagram Energi Potensial untuk Oksidasi Katalitik pada CO dan O₂ (Chorkendroff dan Neimantsvendriet, 2003).

Menurut Deutscheman dkk. (2009) dan Ertl dan Knozinger (1997), tahapan reaksi katalitik pada katalis heterogen secara umum adalah

1. Difusi eksternal dimana difusi reaktan yang terjadi melalui permukaan katalis
2. Difusi internal yaitu difusi intrapartikel reaktan di dalam pori katalis menuju sisi aktif katalis
3. Terjadi adsorpsi pada sisi aktif katalis
4. Reaksi pada permukaan untuk pembentukan produk meliputi reaksi pembentukan, konversi dan difusi permukaan
5. Desorpsi produk dari sisi katalis
6. Difusi internal yaitu difusi intrapartikel produk melalui pori katalis

7. Difusi eksternal dimana difusi produk yang terjadi melalui permukaan katalis

Beberapa peneliti telah menggunakan berbagai macam katalis heterogen dalam berbagai macam reaksi yang disajikan pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Penggunaan Katalis Heterogen dalam berbagai reaksi

Katalis	Kinerja Katalis		Literatur
	Konversi	Yield	
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	-	51%	Markina dkk., 2013
$\text{FeF}_3\text{-MgF}_2$	98%	-	Guo dkk., 2013
Ni/MgF_2	98%	-	Zelsinski dan Wojciechowka, 2011
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	78%	Cao dkk., 2008
Amberlyst-36	95%	-	Rodriguez dan Gaignaux., 2012
HZSM-5	30%	-	Goncalves dkk., 2008
Au-HMS-Ti	80%	-	Parreira dkk., 2011
CaO	-	76%	Kouzu dkk., 2008
5% $\text{K}_2\text{O/CaO-ZnO}$	-	72,4%	Istadi dkk., 2014

Salah satu penggunaan katalis heterogen yang digunakan dalam sintesis bezofuran 2,3 tersubstitusi adalah diklorobis(trifenilfosfin)palladium atau $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (Markina dkk., 2013). Reaksi pembentukan 2,3 tersubstitusi benzofuran berlangsung secara 2 tahap yaitu reaksi *Sonogashira coupling* antara 2-iodofenol dengan alkin terminal dan dilanjutkan dengan reaksi siklisasi. Reaksi ini dibantu dengan *microwave* dan menghasilkan *yield* sebesar 51%. Kelemahan dari katalis ini adalah *yield* yang diperoleh cukup kecil akibat luas permukaan cukup kecil.

Katalis heterogen selanjutnya adalah katalis $\text{FeF}_3\text{-MgF}_2$ yang digunakan dalam reaksi isomerasi sitronelal yang menghasilkan produk berupa isopulegol.

Konversi terhadap isopulegol yang diperoleh sebesar 98%, namun selektivitas produk isopulegol sebesar 73%. Konversi dan selektivitas dari katalis $\text{FeF}_3\text{-MgF}_2$ dipengaruhi oleh rasio keasaman Brønsted dan Lewis (Guo dkk., 2013).

Katalis heterogen berupa logam transisi berupa nikel yang diimpregnasikan pada MgF_2 melalui metode sol-gel diaplikasikan pada reaksi hidrogenasi toluena. Katalis Ni/MgF_2 dengan loading 1% menghasilkan konversi toluena sebesar 98%. Dalam penelitian ini konversi dipengaruhi luas permukaan katalis tersebut (Zielinski dan Wojciechowska, 2011). Cao dkk. pada tahun 2008 mengaplikasikan katalis $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pada reaksi transesterifikasi minyak goreng bekas selama 12 jam. Hasil yang diperoleh adalah *yield* sebesar 87%. Namun penggunaan katalis $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ memiliki kelemahan yaitu waktu reaksi yang dibutuhkan cukup lama serta rasio molar metanol yang digunakan sangat besar untuk memperoleh *yield* yang tinggi.

Katalis heterogen lainnya adalah resin penukar ion. Resin penukar ion yang dapat digunakan dalam reaksi antara gliserol dan asam asetat yaitu Amberlyst-36. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Amberlyst-36 memiliki konversi 95,6 % dan selektivitas terhadap produk monoasetil dan diasetil masing masing sebesar 70,3 dan 4,5%. Kelemahan resin Amberlyst-36 adalah produk yang dihasilkan sebatas mono dan diasetil gliserol, selain itu pembentukan produk samping berupa H_2O dengan jumlah cukup banyak.

Penelitian mengenai penggunaan katalis katalis heterogen zeolit berupa HZSM-5 diteliti oleh Goncalves dkk. (2008). Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis, HZSM-5 yang memiliki nilai konversi cukup rendah. Selain itu, selektivitas hanya terbatas monoasetilgliserol dan diasetilgliserol. Hal tersebut disebabkan karena HZSM-5 dan HUSY difusi dan deaktivasi sisi asam katalis tersebut.

Katalis heterogen lainnya berupa nanokristalin emas berpendukung titanium yang dimodifikasi dengan mesoporous silika heksagonal diaplikasikan pada reaksi esterifikasi oksidatif benzil alkohol. Katalis tersebut menghasilkan konversi sebesar 80% dengan selektivitas terhadap produk benzaldehid sebesar 18% dan metil benzoat 68%. Pada saat reaksi, oksigen dibutuhkan dalam pembentukan

benzaldehyd dan metil benzoat. Luas pori dari mesoporous silika heksagonal mempengaruhi konversi katalis tersebut (Parreira dkk., 2011).

Selain katalis heterogen asam, katalis heterogen basa juga dapat diaplikasikan dalam berbagai reaksi. Salah satu contohnya penelitian yang dilakukan oleh Kouzu dkk., (2011) dan Istadi dkk., (2014) yang mengaplikasikan katalis heterogen basa dalam reaksi transesterifikasi. Cao dkk. (2011) meneliti penggunaan katalis CaO dalam reaksi transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol selama 1 jam. Hasil yang diperoleh adalah *yield* dari katalis CaO sebesar 76%, tetapi penggunaan katalis CaO menyebabkan terbentuk sabun kalsium di akhir reaksi akibat reaksi saponifikasi. Selanjutnya, Istadi dkk., (2014) menggunakan katalis doping K_2O ke dalam CaO-ZnO. Katalis tersebut direaksikan antara minyak sayur dan metanol dengan rasio molar 15:1 selama 4 jam dan suhu $60^\circ C$. Katalis dengan doping 5% K_2O ke dalam CaO-ZnO menghasilkan *yield* sebesar 74,2%. Namun katalis ini membutuhkan suhu tinggi untuk kalsinasi serta memiliki luas permukaan yang kecil sehingga mempengaruhi *yield* yang diperoleh.

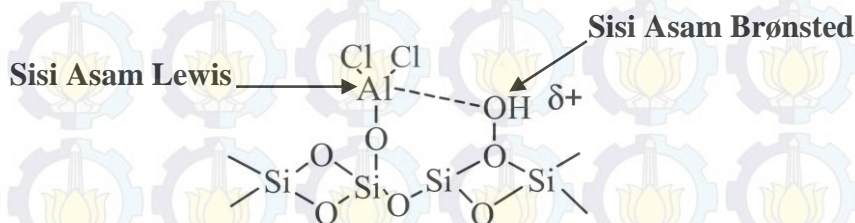
Kelebihan dari katalis heterogen yaitu memiliki pusat aktif yang tidak seragam. Pusat aktif yang tidak seragam berarti tidak semua bagian permukaan padatan dapat berfungsi sebagai pusat aktif dan tidak semua pusat aktif mempunyai karakter yang sama. Namun katalis heterogen lebih banyak digunakan di bidang industri karena mudah dipisahkan dari campuran reaktannya dan memiliki stabilitas termal yang tinggi. Katalis heterogen lebih dipilih dibandingkan katalis yang lain apabila diperlukan reaksi atau regenerasi katalis pada suhu tinggi (Gates, 1992). Penggunaan katalis heterogen memberikan keuntungan yaitu rendemen (*yield*) yang terbentuk sekitar 98%, produk yang dihasilkan memiliki kemurnian yang tinggi, dan konsumsi energi yang lebih sedikit (Adatashi dkk., 2013).

Pada prinsipnya, sifat keasaman yang diperlukan sebagai katalis adalah asam Lewis dan asam Brønsted (Sugiarso dkk., 2012). Berikut penjelasan mengenai peranan sifat keasaman dari suatu katalis

2.2 Keasaman Katalis

Keasaman dapat mempengaruhi aktivitas dan selektivitas terhadap suatu produk reaksi. Katalis asam padatan dapat didefinisikan yaitu suatu katalis yang memiliki sisi asam Brønsted dan asam Lewis.

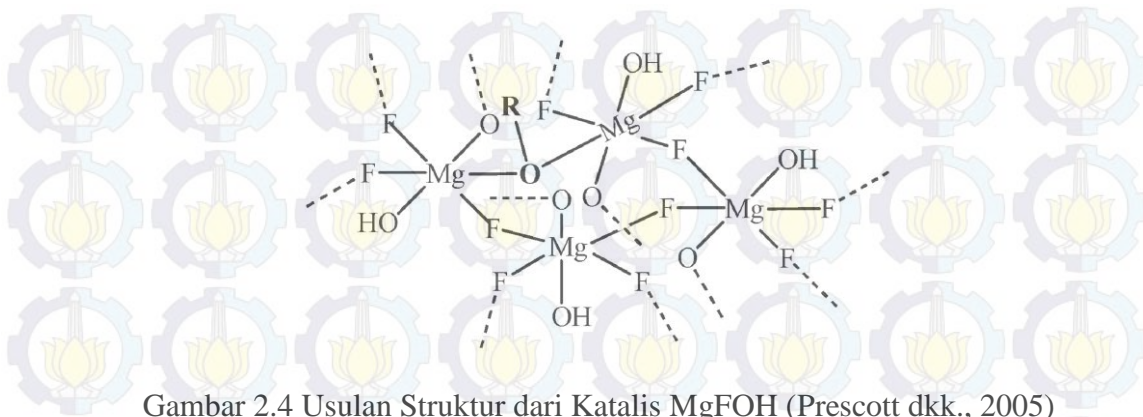
Suatu padatan katalis dikatakan memiliki sifat asam Brønsted apabila terjadi pembentukan proton terhidrasi akibat suatu sistem larutan yang terdisosiasi pada permukaan katalis sehingga menyebabkan katalis padatan memiliki sifat asam Brønsted. Contoh padatan katalis silika yang memiliki sisi asam Brønsted ditampilkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Sisi Asam Brønsted dan Asam Lewis pada Padatan Katalis Silika Berpendukung Aluminium Klorida (Gupta dan Paul, 2014)

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Wardhani (2013) melaporkan bahwa katalis memiliki sisi asam Brønsted sehingga berpengaruh pada *yield* benzofuran. Peningkatan keasaman Brønsted pada katalis dapat dilakukan dengan penggantian sebagian ion F dengan OH seperti yang telah diamati oleh Presscot dkk. (2005). Struktur MgFOH hasil penggantian sebagian F dengan OH dalam MgF_2 ditampilkan pada Gambar 2.4.

Menurut Presscot dkk. (2005) dan Wuttke dkk. (2008) penggantian ion OH menyebabkan keasamaan Brønsted meningkat. Hal tersebut disebabkan adanya ikatan koordinasi pada sisi M^{n+} dan gugus OH pada permukaan (Wuttke dkk., 2012). Hal tersebut diperkuat dari hasil penelitian yang telah dilakukan Acham dkk. (2014) bahwa muncul puncak 1545 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya asam Brønsted pada katalis MgF_2 -40 sebesar $0,173\text{ mmol/gram}$.



Gambar 2.4 Usulan Struktur dari Katalis MgFOH (Prescott dkk., 2005)

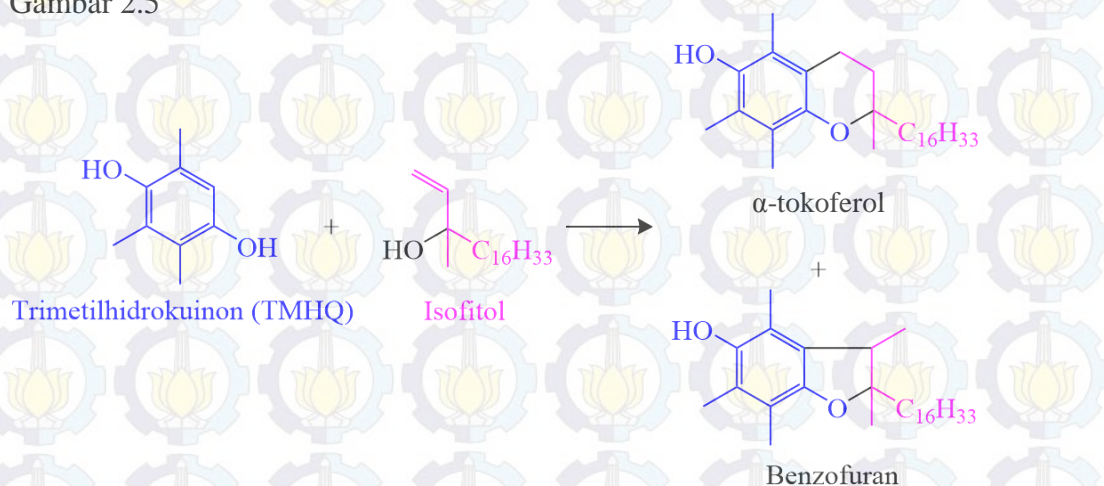
Suatu padatan katalis memiliki sifat asam Lewis apabila logam penyusun dari katalis tersebut memiliki orbital kosong sehingga dapat bereaksi dengan reaktan yang menyumbangkan sepasang elektron bebas dan terbentuk ikatan secara koordinasi antara logam penyusun katalis dengan reaktan tersebut. Pada Gambar 2.3 ditampilkan gambar dari salah satu sisi asam Lewis yang dimiliki oleh katalis Silika berpendukung aluminium klorida. Dalam hal ini, Al bertindak sebagai asam Lewis. Rahmawati (2013) melaporkan bahwa sisi asam Lewis pada katalis CaF_2 dengan doping nikel sebesar memiliki sisi asam Lewis yang cukup tinggi bila dibandingkan katalis CaF_2 sehingga katalis memiliki konversi mendekati 100% dan selektivitas terhadap α -tokoferol dan benzofuran yang cukup besar dibandingkan katalis CaF_2 .

Pada penelitian ini, metode sintesis yang digunakan adalah metode sol-gel karena metode sol-gel mudah dilakukan dan homogenitasnya tinggi (Fernandez., 2011)

2.3 Reaksi Antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofitol

Bonrath dkk. (2007) meneliti mengenai reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol dimana mekanisme reaksinya memiliki kemiripan dengan reaksi *Friedl-Crafts*. Reaksi *Friedl-Craft* merupakan reaksi substitusi gugus alkil pada inti senyawa aromatik dimana gugus alkil yang berasal dari alkil halida atau gugus asil yang berasal dari asil halida (Solomon, 2010). Reaksi *Friedl-Craft* melibatkan katalis asam umumnya katalis AlCl_3 . Menurut Wardhani (2013) dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dengan isofitol, gugus alkil yang tersubstitusi dalam senyawa aromatik bukan berasal dari senyawa halida seperti pada reaksi *Friedl-Craft* pada

umumnya. Reaksi antara trimetilhidrokuinon dengan isofitol disajikan pada Gambar 2.5



Gambar 2.5 Reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol (Bonrath dkk., 2007)

Reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol menghasilkan dua produk berupa α -tokoferol dan benzofuran. Produk berupa α -tokoferol merupakan salah satu senyawa golongan vitamin E. Senyawa ini merupakan antioksidan yang larut dalam lemak. Senyawa α -tokoferol memiliki beberapa manfaat yaitu sebagai bahan kosmetik, obat-obatan, makanan dan suplemen bagi tubuh (Sihaloho dan Susanti, 2014). Selain itu, produk reaksi antar trimetilhidrokuinon dengan isofitol adalah benzofuran. Benzofuran memiliki banyak peranan, salah satunya dalam dunia farmasi. Senyawa benzofuran dan turunannya memiliki fungsi sebagai analgesik, antimikroba, antitumor, antifungal serta antioksidan. Selain itu, senyawa turunan benzofuran berupa benzofuran tersubstitusi dapat digunakan sebagai sensor *fluorescent* serta *brightening agent* (Sakpal dkk., 2010; Khanam dan Shamsuzzaman, 2015).

Menurut penelitian yang telah dilakukan Schrage dan Bonrath (2000), reaksi antara trimetilhidrokuinon dengan isofitol membutuhkan katalis agar diperoleh produk yang diinginkan. Dalam hal ini, katalis berperan sebagai inisiator reaksi. Oleh karena itu, saat ini banyak dikembangkan jenis-jenis katalis yang bertujuan untuk memperoleh produk reaksi sebanyak-banyaknya

2.4 Penggunaan Katalis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dengan Isofitol

Berbagai jenis katalis telah digunakan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol. Pada penelitian sebelumnya, katalis asam homogen digunakan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol contohnya seperti katalis asam Lewis berupa $ZnCl_2$, $AlCl_3$ dan BF_3 , asam Brønsted berupa H_2SO_4 serta katalis kombinasi Brønsted Fe/HCl , $ZnCl_2/HCl$ serta kombinasi asam borat dan karboksilat (Bonrath dkk., 2007). Selain itu katalis homogen lainnya seperti asam heteropoli dan N-propan-asam sulfonat-piridinium tetrafluoroborat ($[PSPy][BF_4]$) juga telah digunakan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol yang menghasilkan produk dominan berupa α -tokoferol masing-masing 93,4 dan 94,3% (Xing dkk., 2009). Akan tetapi, penggunaan katalis asam homogen menimbulkan beberapa masalah yaitu masalah korosi dan kontaminasi ion seng dan halida pada air limbah sehingga menimbulkan pencemaran pada lingkungan serta pemisahan produk yang sulit dan dilakukan secara kontinu (Schrager dan Bonrath, 1999; Gomory dkk., 2010). Oleh karena itu, dilakukan pengembangan untuk penggunaan katalis heterogen untuk reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol.

Berbagai macam katalis heterogen telah digunakan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol disajikan pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Penggunaan katalis heterogen dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol

Katalis	Kinerja Katalis		Literatur
	Konversi	Yield	
Al-Betonit	-	77.84%	Ayudianingsih, 2007
Gd(OTf) ₃	-	94%	Bonrath dkk., 2007
Nafion NR-50	92.3%	95%	Schrager dan Bonrath 1999
Nafion/SiO ₂	98,4%	-	Wang dan Xu, 2004
CaF ₂	95,7%	-	Rahmawati, 2013
AlF _{3-x} (OH) _x	>99%	-	Coman dkk., 2008

Penggunaan katalis asam Lewis berupa Al-Bentonit telah diteliti oleh Ayudianingsih (2007) dimana hasil yang diperoleh adalah produk α -tokoferol sebesar 77,84%. Selain itu, Bonrath dkk. (2007) melaporkan penggunaan katalis asam dari logam tanah jarang berupa $Gd(OTf)_3$ yang memiliki aktivitas katalis yang cukup tinggi dimana *yield* berupa α -tokoferol sebesar 94% dan benzofuran sebesar 4%. Katalis Nafion NR-50 yang merupakan katalis asam Brønsted juga telah diteliti penggunaannya pada reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol oleh Schragar dan Bonrath pada tahun 1999. Hasil yang diperoleh adalah konversi terhadap α -tokoferol sebesar 95% dan *yield* sebesar 92,3%. Kemudian pada tahun 2004, Wang dan Xu melakukan pengembangan terhadap penggunaan katalis Nafion berupa katalis Nafion/SiO₂ yang menghasilkan konversi dan *yield* produk α -tokoferol sebesar 98,4% dimana hasil tersebut lebih tinggi apabila dibandingkan dengan katalis Nafion NR-50.

Selanjutnya katalis asam heterogen lainnya yang telah diteliti penggunaannya dalam reaksi antara TMHQ dan isofitol adalah katalis CaF₂ (Rahmawati, 2013). Pada penelitian tersebut, diperoleh aktivitas katalis berupa konversi sebesar 95,7%, akan tetapi katalis CaF₂ menghasilkan produk dominan berupa benzofuran dan vitamin E. Katalis asam lainnya adalah katalis yang memiliki sifat asam Lewis dan Brønsted yaitu aluminium hidroksitrifluorida ($AlF_{3-x}(OH)_x$) yang diteliti oleh Coman dkk., (2008). Pada penelitian tersebut, aktivitas katalis AlF_3 $AlF_{3-x}(OH)_x$ dibandingkan dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol. Hal ini disebabkan karena pengaruh asam Brønsted pada katalis $AlF_{3-x}(OH)_x$ mempengaruhi aktivitas katalis tersebut.

2.5 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel merupakan proses pembentukan suatu senyawa melalui suatu metode yang diawali pembentukan sol yang diikuti pembentukan gel (Ertl dan Knozinger, 1997). Sol merupakan cairan suspensi dari partikel padat yang memiliki rentang ukuran dari 1 nm hingga 1 mikron yang diperoleh melalui proses hidrolisis dan kondensasi sebagian dari suatu prekursor seperti garam anorganik atau logam alkoksi. Setelah itu, kondensasi lebih lanjut dari partikel sol

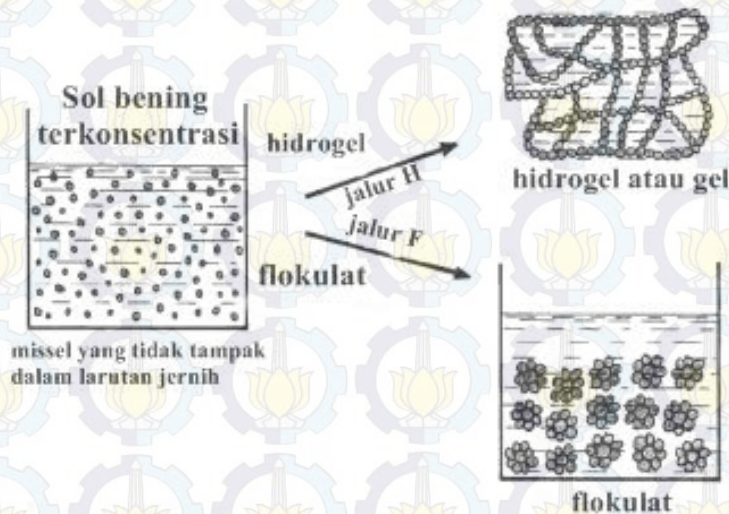
adalah terbentuk gel. Tahap reaksi yang terjadi selama proses sol- gel yaitu hidrolisis dan kondensasi.



(Wüttke dkk., 2010)

Proses pembentukan sol-gel ditampilkan pada Gambar 2.6. Pada metode sol-gel sebaiknya dihindari pembentukan flokulasi (jalur H) karena flokulasi membentuk endapan kecil dan flokulat lebih padat dibanding hidrogel. Pada point diatas, terdapat proses gelasi yang dipengaruhi oleh konsentrasi dari misel (*micelles*), temperatur, kekuatan ion dari larutan dan juga pH. Densitas gel akan bertambah seiring dengan dengan konsentrasi dari garam dalam larutan dan laju gelasi (Perego dan Villa,1997).

Selama reaksi kondensasi, kecepatan reaksi dapat ditentukan dari prekursor yang mudah terhidrolisis, biasanya yang sering digunakan dalam proses sol gel adalah logam alkoksida. Keuntungan penggunaan logam alkoksida sebagai prekursor adalah reaksi dapat dihentikan pada tahap pembentukan sol dengan mengontrol kondisi reaksi seperti pH, jenis alkoksida ,suhu, konsentrasi dan lain-lain (Ertl dan Knozinger, 1997; Rüdiger,2007).



Gambar 2.6 Mekanisme Proses Pembentukan Sol-Gel (Perego dan Villa, 1997)

Selain itu faktor penting dalam proses sol gel adalah *gel time*. *Gel time* dapat didefinisikan sebagai waktu yang dibutuhkan suatu larutan bereaksi untuk membentuk viskositas yang mengindikasikan adanya bentuk transisi dari *viscous fluid* menjadi gel yang elastis.

Sebelum proses pengeringan, terdapat proses *aging* yang merupakan proses penting dalam metode sol gel. *Aging* merupakan waktu antara pembentukan gel dan *removal* solven. Parameter yang mempengaruhi proses aging meliputi suhu, waktu dan pH. Pendekatan umum dalam manipulasi parameter proses aging adalah perendaman gel atau pencucian gel dengan cairan yang lain.

Proses selanjutnya setelah gel terbentuk yaitu proses pengeringan dan kalsinasi. Pengeringan merupakan proses penghilangan suatu solven (yang umumnya berupa air) dari suatu pori sebuah padatan. Pengeringan dilakukan untuk menghilangkan solven berupa air pada hidrogel yang merupakan hasil dari proses gelasi dalam metode sol-gel. Saat pengeringan, hal yang berpengaruh dalam penghilangan air dengan laju konstant adalah suhu, kelembaban yang relatif, laju alir di udara dan ukuran partikel dari gel tersebut. Selama proses pengeringan yang dilakukan hingga kelembaban sekitar 50%, hidrogel akan berubah menjadi xerogel. Xerogel kering mengandung 25-30% air, terkapsulasi dalam pori atau terikat dengan oksida secara kimia.

Suhu tinggi sebaiknya dihindari karena dapat merusak pembentukan gel kering atau xerogel. Proses kalsinasi merupakan proses lebih lanjut dari pengeringan. Beberapa tahap terjadi selama proses kalsinasi yaitu hilangnya air atau CO₂ yang terikat secara kimia, modifikasi tekstur melalui sintering (kristal kecil atau partikel berubah menjadi bentuk yang lebih besar), modifikasi struktur dan stabilitas dari sifat mekanis. Perubahan suhu kalsinasi saat fasa transisi sebaiknya dihindari karena dapat berpengaruh pada distribusi ukuran pori. Sehingga dapat disimpulkan, untuk kalsinasi gel dapat divariasikan melalui waktu dan suhu juga keberadaan uap dalam sampel gel (Perego dan Villa, 1997).

Metode sol-gel memiliki keuntungan yaitu

1. Kemurnian tinggi

2. Mudah mengontrol perubahan sifat fisik yaitu distribusi ukuran pori dan volume pori dari suatu katalis
3. Homogenitas tinggi
4. Mudah dipreparasi pada suhu rendah
5. Kemampuan untuk membentuk sampel dalam bentuk fisik yang berbeda
6. Angka dari alkoksida dapat menentukan formulasi angka dari *cogel* dengan keseragaman dan stabilitas yang tinggi

Metode sol-gel memiliki kelebihan dibandingkan beberapa metode lain yang disajikan pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Perbandingan berbagai macam jenis metode sintesis

Parameter	Pencampuran serbuk	Kopresi-pitasi	Sol-gel	Hidrotermal	<i>Spray dan freeze drying</i>
Ukuran Partikel (nm)	>1000	>10	>10	>100	>10
Homogenitas	Buruk	Baik	Sangat Baik	Sangat Baik	Sangat Tinggi
Kemurnian	Buruk	Baik	Sangat Baik	Baik	Sangat Baik
Suhu Kalsinasi (°C)	>1000	500-1000	500-1000	80-374	>150
Agglomerasi	Sedang	Tinggi	Sedang	Rendah	Rendah
Biaya	Rendah	Sedang	Sedang	Sedang	Tinggi

Sumber : Cousin dan Ross., 1990

Beberapa peneliti telah melakukan sintesis katalis MgFOH dengan metode sol-gel dengan jumlah air yang terlarut dalam HF dan variasi jumlah mol HF. Telleria dkk. (2013) mensintesis katalis magnesium fluorida terhidroksilasi dengan metode sol-gel variasi jumlah air yang terlarut dalam HF yaitu HF 40% dan HF 71%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keasmaan dari katalis MgF₂-40 sebesar 0,301 mmol/gram dan katalis MgF₂-71 sebesar 0,344 mmol/gram. Selektivitas terhadap furfural masing masing katalis sebesar 41 dan 78% dan konversi terhadap siloksa masing masing katalis sebesar 95% dan 94%. Sintesis katalis magnesium hidoksida fluorida dengan variasi rasio molar Mg:F yang direaksikan

dengan HF 48 telah dilakukan oleh Scholz dkk. (2011). Hasil penelitian menunjukkan bahwa luas permukaan dari katalis magnesium hidroksida fluorida dengan rasio molar sebesar 1: 1 memiliki luas permukaan S_{BET} sebesar $644 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ serta stabilitas termalnya cukup tinggi.

Wuttke dkk. (2012) melakukan modifikasi pada katalis magnesium hidroksi fluorida dengan menambahkan logam Sn melalui metode doping. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis $\text{MgF}_2\text{-}0,20\text{SnF}_4$ memiliki luas permukaan sebesar $221 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dan konversi serta selektivitas katalis ini sebesar 59,2 dan 63,2% yang diaplikasikan pada reaksi sakrafikasi selektif selulosa menjadi glukosa.

Berdasarkan beberapa penelitian tersebut, dapat disimpulkan bahwa katalis magnesium hidroksifluorida memiliki keasaman cukup baik, luas permukaan besar, stabilitas termal tinggi serta berpengaruh pada konversi dan selektivitas katalis tersebut. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis magnesium hidroksida fluorida dengan metode sol-gel dengan rasio molar Mg:F sebesar 1:1 dan modifikasi melalui metode doping logam Ni diharapkan dapat mempengaruhi sifat keasaman, luas permukaan serta kinerja katalis yang meliputi selektivitas dan konversi terhadap benzofuran.

2.6 Tinjauan Instrumen

Pada penelitian ini, katalis hasil sintesis akan dikarakterisasi struktur kristalnya dengan instrumen difraksi sinar X, ditentukan keasamannya melalui metode adsorpsi piridin-FTIR. Selain itu, luas permukaan katalis hasil sintesis diukur dengan metode adsorpsi-desorpsi N_2 dan dilakukan uji katalisis pada reaksi sintesis benzofuran dengan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC).

2.6.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Difraksi sinar X merupakan teknik yang sering digunakan untuk karakterisasi katalis. Difraksi sinar X digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam katalis berdasarkan parameter struktur kisi. Prinsip kerja dari instrumen difraksi sinar X adalah sinar X yang mengenai suatu bidang kristal dibentuk dari susunan atom yang teratur dan rapat kemudian dipantulkan atau mengalami difraksi pada sudut tertentu. Gambar 2.7 mengilustrasikan bagaimana difraksi sinar X

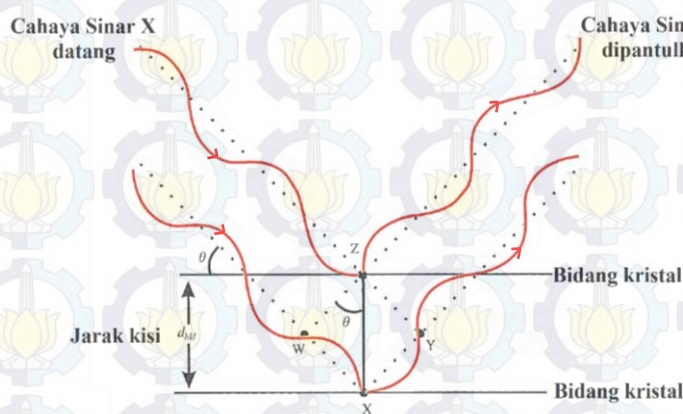
dipantulkan pada salah satu bidang kristal hingga didapatkan jarak kisi menggunakan persamaan Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2.6)$$

dimana d = jarak antar bidang kisi

λ = panjang gelombang sinar X

θ = sudut antara sinar datang dengan sudut pantulan kisi



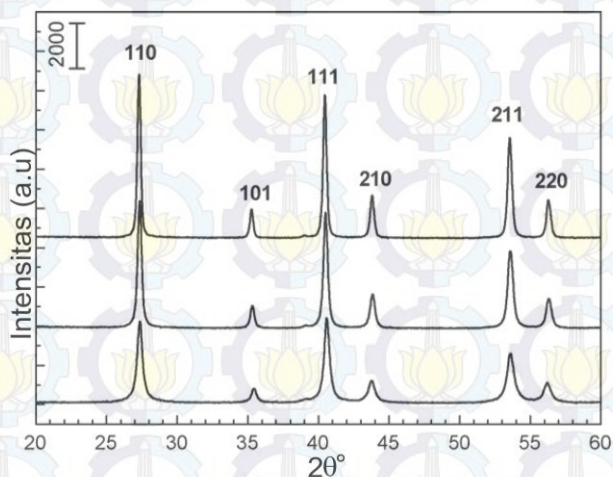
Gambar 2.7 Difraksi Sinar X (Dann, 2000)

Sudut dari intensitas medium dapat menghitung jarak antara sudut kisi. Difraktogram yang terukur digunakan sebagai fungsi dari sudut 2θ . Sinar hasil pantulan tersebut ditangkap oleh detektor dan diidentifikasi sebagai puncak (Sibilia,1996). Puncak yang didapatkan kemudian dicocokkan dengan standar database yang disebut sebagai JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standarts*).

Dalam karakterisasi katalis, pola difraksi umumnya digunakan untuk identifikasi fasa kristalografik yang ada dalam katalis. Intensitas yang dihasilkan dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu jenis kristal, tipe kisi, simetri, parameter unit sel serta distribusi dan tipe atom dalam unit sel tersebut (Dann, 2000). Difraksi sinar X memiliki keterbatasan yaitu puncak difraksi yang jelas hanya diamati ketika sampel memiliki jarak yang jauh antar kisi. Selain itu, difraksi sinar X tidak dapat mendeteksi partikel yang terlalu kecil atau amorf. Keuntungan dari keterbatasan difraksi sinar X adalah lebar atau bentuk puncak difraksi memiliki informasi mengenai dimensi sudut refleksi.

Keuntungan penggunaan difraksi sinar X untuk karakterisasi katalis yaitu memberikan informasi struktur partikel yang umumnya besar secara jelas dan tegas beserta dengan perkiraan ukuran partikel dari katalis tersebut (Chorkendroff dan Niemantsverdriet, 2003).

Salah satu aplikasi difraksi sinar X untuk karakterisasi struktur suatu katalis padatan MgF_2 yang disintesis dengan metode presipitasi menggunakan bantuan *microwave*. Suhu yang digunakan adalah 280, 380 dan 480°C. Semakin naik suhu yang digunakan maka kristalinitas dari MgF_2 semakin meningkat (Pietrowski dan Wojciechowska, 2007)

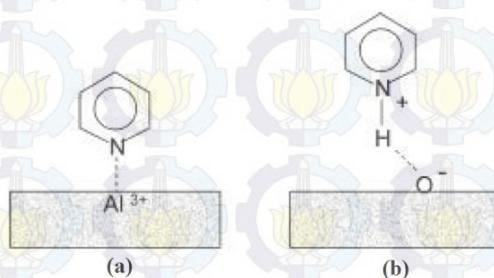


Gambar 2.8 Difraktogram MgF_2 dengan suhu kalsinasi (a) 280°C, (b) 380°C dan (c) 480°C (Pietrowski dan Wojciechowska, 2007)

2.5.2 Penentuan Keasaman dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Setiap padatan katalis memiliki sifat keasaman. Dari sifat keasamaan tersebut dapat diketahui sifat, kekuatan dan jumlah sisi asam yang dimiliki padatan katalis tersebut. Salah satu metode yang digunakan dalam penentuan sifat keasaman padatan katalis adalah mengukur vibrasi ikatan antara molekul *probe* dan permukaan padatan katalis dengan bantuan instrumen FTIR (*Fourier Transform Infrared*) yang telah diketahui dapat diaplikasikan untuk penentuan interaksi antara basa yang teradsorpsi dengan permukaan padatan katalis asam. Molekul *probe* yang digunakan memiliki beberapa kriteria yaitu molekul *probe* bersifat lebih dominan dan lebih lemah dibandingkan dengan sifat keasaman pada permukaan padatan katalis tersebut, selain itu molekul *probe* dapat membedakan

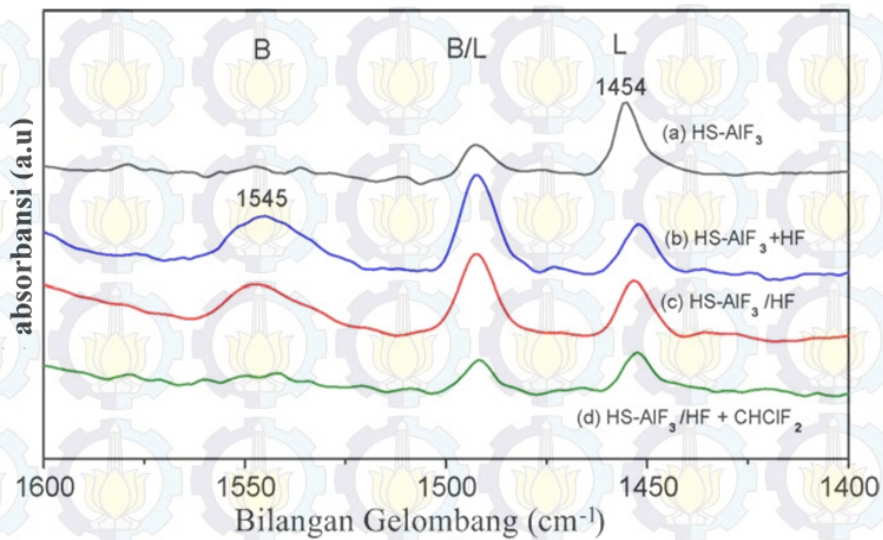
secara jelas antara sisi asam yang tipenya sejenis berdasarkan kekuatan ikatan yang dimiliki sisi asam pada permukaan katalis. Contoh molekul *probe* yang digunakan adalah amonia, amina alifatik, piridin, benzen dan karbon monoksida. Dalam penentuan keasaman permukaan suatu padatan katalis umumnya digunakan adalah piridin. Piridin telah diketahui merupakan basa kuat dan membentuk ion piridinium akibat adanya transfer proton yang berinteraksi dengan sisi asam Brønsted, selain itu ion piridin memiliki pasangan elektron bebas pada atom N sehingga terjadi interaksi membentuk ikatan koordinasi dengan orbital kosong pada permukaan katalis yang merupakan sisi asam Lewis (Parry, 1963).



Gambar 2.9 Interaksi piridin dengan permukaan logam oksida (a) asam Lewis, dan (b) asam Brønsted (Layman dkk., 2003)

Sisi asam Lewis pada permukaan padatan katalis akan muncul pita serapan pada bilangan gelombang di $1440-1425\text{ cm}^{-1}$ dan sisi asam Brønsted pada permukaan katalis akan memunculkan pita serapan pada bilangan gelombang $1550-1545$ dan 1493 cm^{-1} (Layman dkk., 2003).

Aplikasi dari fourier transform inframerah yaitu dalam penelitian Rüdiger dkk., (2007) yang menyatakan bahwa muncul puncak pada bilangan gelombang sekitar 1454 cm^{-1} yang merupakan indikasi sisi asam Lewis dan bilangan gelombang sekitar 1545 cm^{-1} yang merupakan indikasi sisi asam Brønsted. Pada bilangan gelombang sekitar 1490 cm^{-1} yang merupakan indikasi sisi asam Brønsted dan asam Lewis



Gambar 2.10 Spektra FTIR katalis HS-AlF₃, HS-AlF₃+HF, HS-AlF₃/HF, HS-AlF₃/HF + CHCl₃ (Rüdiger dkk., 2007)

2.6.3 Metode Adsorpsi N₂ untuk Pengukuran Luas Permukaan

Luas permukaan spesifik adalah rasio A/m_s (unit m²/g) antara luas permukaan absolut (A) dari suatu padatan katalis dan massa (m_s) dari suatu padatan katalis. Luas permukaan suatu katalis meliputi seluruh bagian dari permukaan pori bagian dalam umumnya adalah bagian dinding pori suatu permukaan katalis (Sing dkk., 1982). Pengukuran suatu luas permukaan spesifik ditentukan oleh pengukuran volume gas inert (umunya yang digunakan gas N₂) sehingga perlu dibuktikan adanya lapisan monolayer melalui metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Deutschmann dkk., 2009). Prinsip dari pengukuran dengan metode BET adalah penentuan jumlah dari adsorbat atau adsorptif dari suatu gas yang dibutuhkan untuk menutupi permukaan bagian luar dan permukaan pori bagian dalam dari suatu padatan katalis dengan adsorbat monolayer. Kapasitas monolayer ini dapat dihitung dari adsorpsi isoterm menggunakan persamaan BET

Persamaan BET dapat dituliskan sebagai berikut

$$\frac{1}{V((P/P_0) - 1)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

dimana V = volume gas N₂ yang terserap pada tekanan P/P_0 (cm³/g)

V_m = volume adsorbat lapisan monolayer pada padatan (cm³/g)

P = tekanan uap adsorbat (atm)

P_0 = tekanan uap murni adsorbat (atm)

C = konstanta BET yang berkaitan dengan energi adsorpsi pada lapisan monolayer

Persamaan BET dapat diplot secara linear antara $\frac{1}{V((P/P_0)-1)}$ terhadap P/P_0 sehingga diperoleh V_m dan selanjutnya luas permukaan dapat dihitung dengan rumus

$$S_A = (V_m / 0,0224) \cdot N \cdot A_m \times 10^{-18} \quad (2.8)$$

dimana N = bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$)

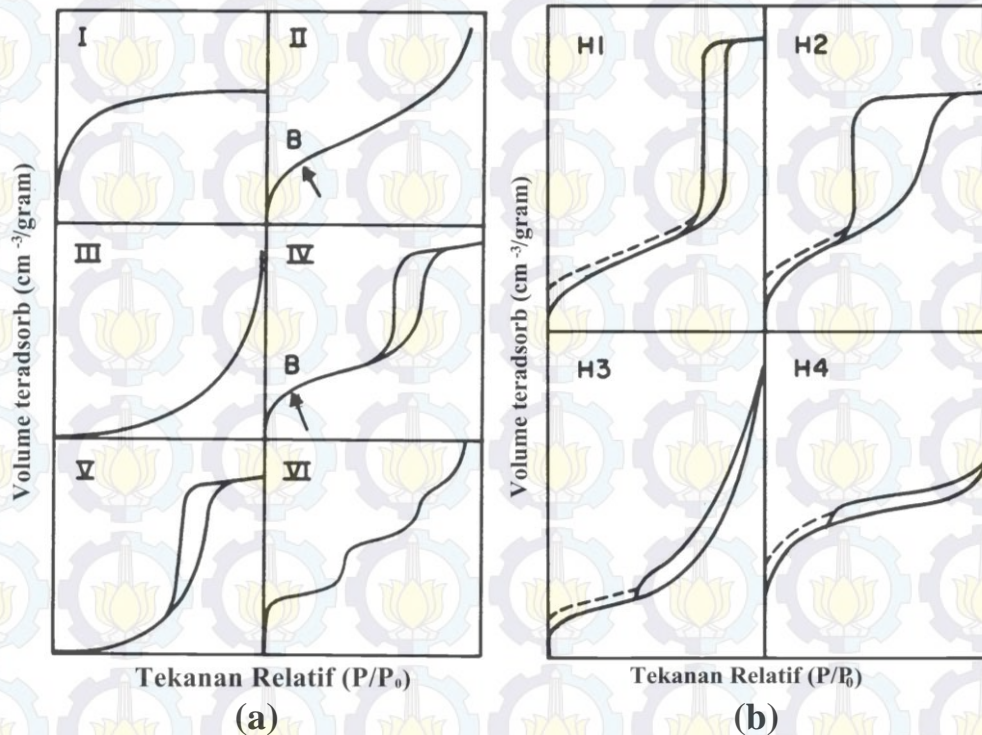
V_m = Volume adsorbat per gram padatan

A_m = area *cross-section* adsorbat (nm)

Adsorpsi nitrogen yang dilakukan pada suhu 77 K merupakan teknik yang sering digunakan untuk mengetahui morfologi padatan katalis yang meliputi luas permukaan katalis dan ciri tekstur berpori. Titik awal penentuan diawali dengan penentuan adsorpsi isotermal yang merupakan perbandingan antara volume nitrogen terhadap tekanan relatif. Bentuk isotermal bergantung pada jenis padatan berpori yang terukur. Menurut klasifikasi IUPAC, terdapat enam tipe jenis grafik adsorpsi-desorpsi isotermal seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.14 (a).

Pada tipe I merupakan adsorpsi kimia dan fisika pada material yang berukuran mikropori. Tipe II dan III merupakan adsorpsi pada material berukuran makropori atau material non pori. Pada isoterm tipe II menunjukkan adanya adsorpsi monolayer-multilayer (Sing dkk., 1982). Tipe IV merupakan isoterm pada padatan mesopori dengan *hysteresis loop* yang menunjukkan adanya kenaikan pada volume yang teradsorpsi pada P/P_0 yang besar akibat adsorpsi pada permukaan pori yang berukuran meso (Storck dkk., 1998). Tipe V akan terjadi apabila interaksi antar molekul nitrogen lebih kuat dibandingkan interaksi antara molekul nitrogen dengan padatan (Adamson dan Gast, 1997). Tipe VI

menunjukkan tahapan adsorpsi multilayer pada permukaan non-porous yang seragam (Sing dkk., 1982).

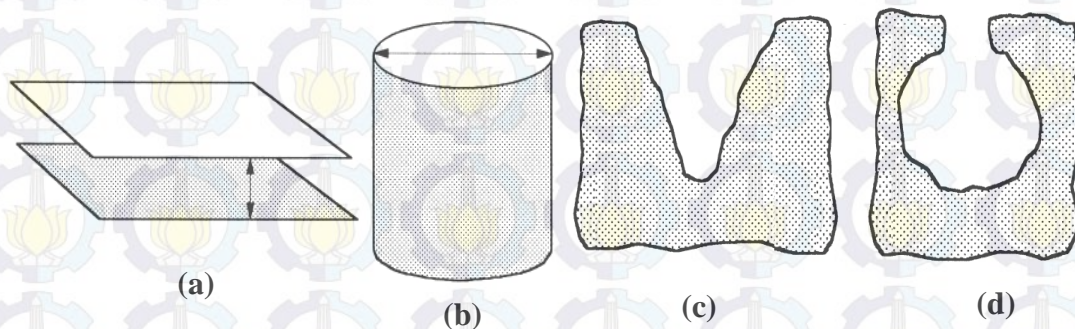


Gambar 2.11 (a) Jenis kurva adsorpsi-desorpsi isothermal dan (b) Jenis kurva hysteresis-loop (Sing dkk., 1982)

Munculnya kurva hysteresis pada isoterm tipe IV dan V terjadi akibat adsorpsi-desorpsi. Menurut IUPAC, bentuk hysteresis-loop dibedakan menjadi empat yaitu H1 sampai H4. Hal tersebut ditampilkan pada Gambar 2.14 (b). Untuk tipe H1 merupakan loop yang menunjukkan bahwa distribusi ukuran dan bentuk pori yang seragam. Tipe H2 merupakan loop yang menunjukkan distribusi ukuran dan bentuk pori yang tidak seragam namun terdapat kemungkinan bentuk pori berbentuk silinder. Tipe H3 dan H4 merupakan loop yang porinya berbentuk celah namun tipe H4 distribusi ukuran bentuk pori seragam.

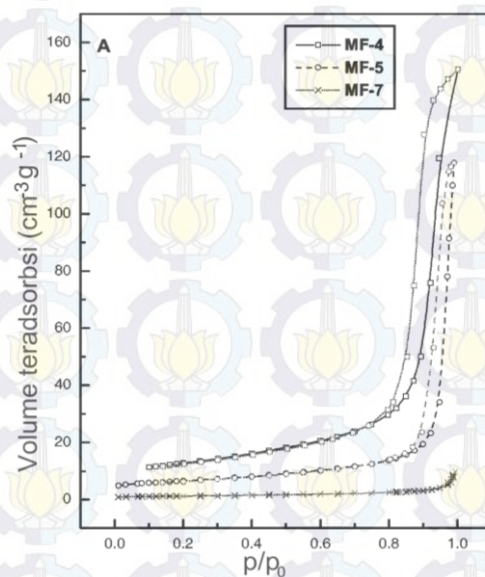
Menurut IUPAC, pori dari suatu padatan katalis dapat diklasifikasikan sesuai dengan ukuran yang meliputi yaitu makropori (diameter ≥ 50 nm), mesopori (diameter 2 ± 50 nm) dan mikropori (diameter ≤ 2 nm). Pori suatu padatan memiliki berbagai macam bentuk. Secara umum, bentuk pori yang dapat digunakan acuan secara umum yaitu bentuk pori celah, bentuk pori silinder,

bentuk pori seperti corong serta bentuk pori botol tinta. Bentuk pori tersebut disajikan pada gambar 2.12



Gambar 2.12 Bentuk pori (a) celah, (b) silinder, (c) corong, (d) botol tinta (Leofanti, 2008)

Salah satu aplikasi adsorpsi gas N_2 untuk penentuan luas permukaan telah dilakukan oleh Wojciechowska dkk. (2000) pada katalis MgF_2 dengan variasi suhu yaitu 400, 500 dan 600°C yang ditampilkan pada gambar 2.13. Berdasarkan klasifikasi IUPAC, karakteristik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari katalis MgF_2 merupakan tipe IV dimana karakteristik tersebut adalah material mesopori. Adanya *hysteresis-loop* dihubungkan dengan kondensasi molekul nitrogen di dalam mesopori. Profil dari *hysteresis loop* merupakan tipe H1 dimana pada tipe tersebut memiliki kesamaan karakteristik bentuk pori sempit.



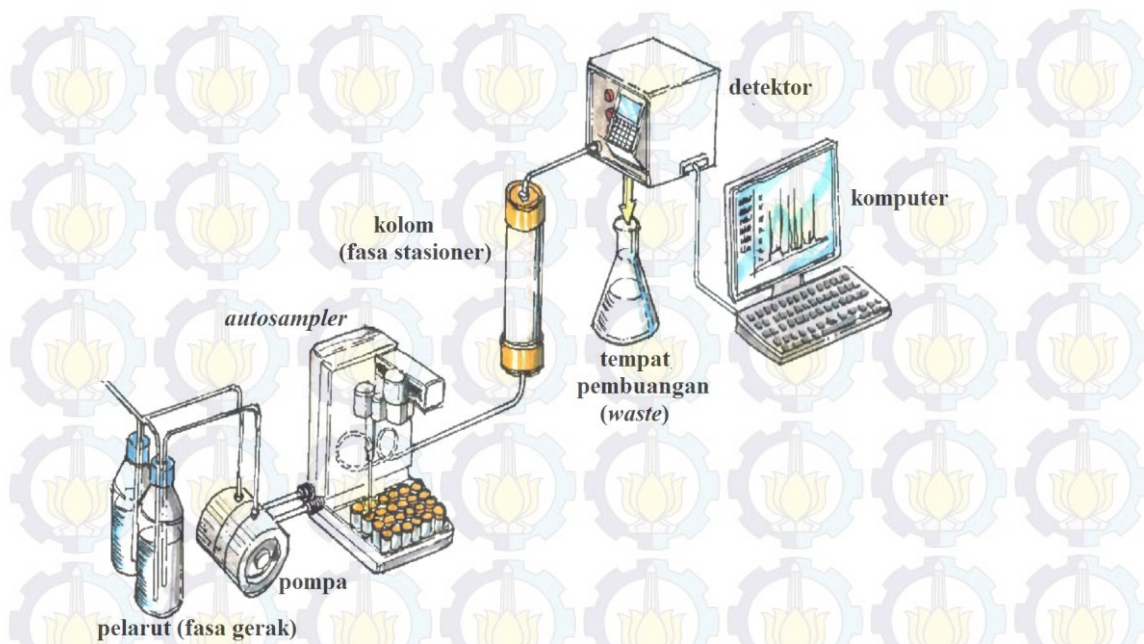
Gambar 2.13 Isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 pada katalis MgF_2 dengan suhu kalsinasi 400, 500 dan 600°C (Wojciechowska dkk., 2000)

2.6.4 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

High Performance Liquid Chromatography (HPLC) merupakan salah satu teknik kromatografi yang fasa gerakanya berupa cairan. Dasar pemisahan HPLC adalah perbedaan kecepatan migrasi dari komponen yang terkandung dalam sampel akibat adanya perbedaan keseimbangan distribusi dalam fasa diam dan fasa gerak. Instrumen HPLC memiliki kesamaan dengan kromatografi kolom konvensional dan efisiensi yang sama dengan *gas liquid chromatography*. Yang membedakan dengan HPLC dan kromatografi kolom konvensional adalah ukuran kolom HPLC lebih kecil dibandingkan dengan kromatografi kolom konvensional. Oleh karena itu, waktu retensi untuk analisis HPLC lebih singkat dan waktu analisisnya cepat (Supriyanto, 2005). Sampel yang akan dianalisis dengan HPLC perlu dialirkan dalam pelarut yang sesuai. Cara kerja HPLC yaitu sampel diinjeksikan melalui *injection port* yang terletak pada *autosampler* kemudian sampel dibawa oleh fasa gerak yang dibantu oleh pompa menuju kolom untuk dipisahkan menjadi komponen-komponennya. Setelah komponen-komponen dalam sampel telah terpisah dalam kolom kemudian dibaca oleh detektor (Gary, 2004). Gambar komponen instrumen HPLC disajikan pada Gambar 2.14. Jenis detektor yang digunakan dalam instrumen HPLC beragam yaitu detektor UV, fluorometer, ionisasi nyala, elektrokimia, refraksi indeks dan spektrofotometer massa (Putra, 2004).

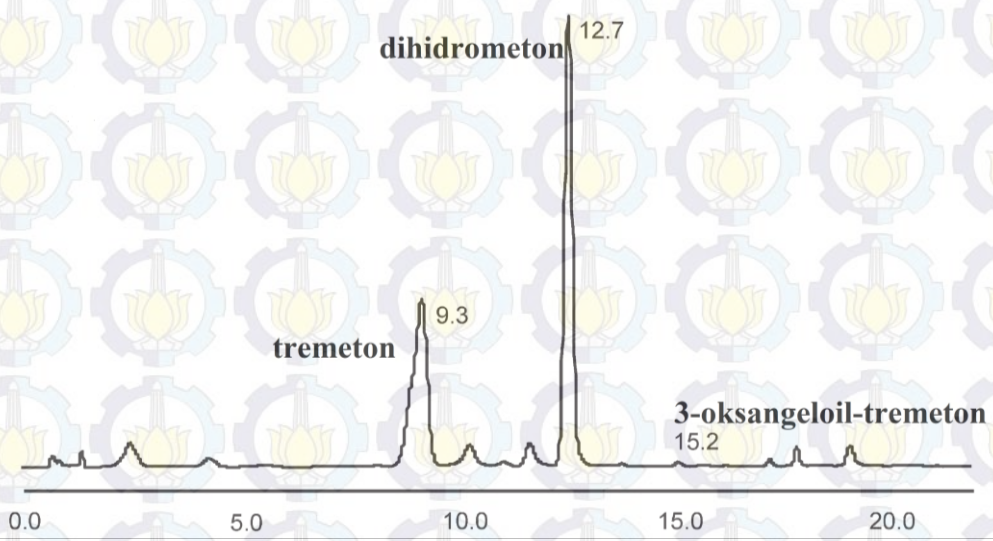
Keuntungan menggunakan instrumen HPLC adalah

- Mampu memisahkan secara spesifik komponen-komponen tertentu dalam suatu sampel
- Kecepatan analisis dan tingkat sensitivitas tinggi
- Dapat dihindari terjadinya dekomposisi atau kerusakan pada sampel yang dianalisis
- Resolusi tinggi
- Kolom dapat digunakan kembali (*reusable column*)
- Sampel yang telah dianalisis mudah untuk *direcovery*



Gambar 2.14 Komponen instrumen *High Performance Liquid Chromatography* (Meyer, 2005)

Metode HPLC telah digunakan dalam analisis benzofuran keton berupa tremeton yang muncul pada waktu retensi menit 9,3, dehidrometon yang muncul pada waktu retensi menit 12,7 dan 3-oksangeloil-tremeton yang muncul pada waktu retensi menit 15,2 yang diperoleh dari ekstrak tumbuhan *white Snakeroot* dengan detektor yang digunakan adalah UV. Kromatogram disajikan pada Gambar 2.15



Gambar 2.15 Kromatogram HPLC dari ekstrak tumbuhan *White Snakeroot* (Lee, 2009)

2.6.5 TGA/DTA (*Thermo Gravimetry Analysis/ Differential Thermal Analysis*)

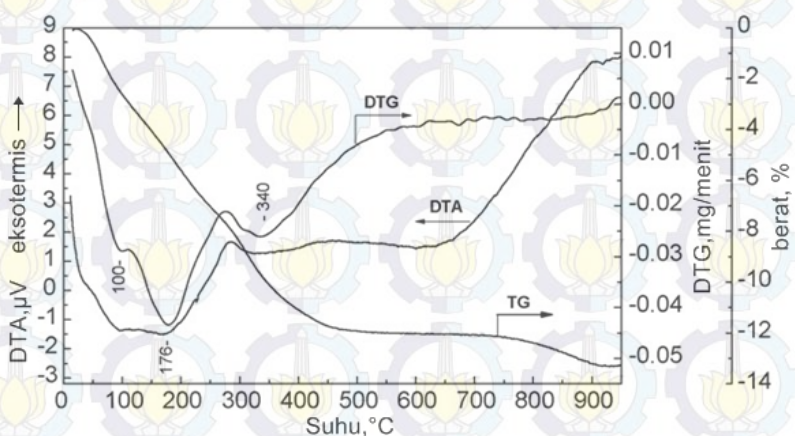
TGA (*Thermo Gravimetry Analysis*) merupakan teknik eksperimen secara kuantitatif dimana massa suatu sampel diukur sebagai fungsi dari suhu atau waktu sebagai suhu dari sampel yang biasanya linier dengan waktu. TGA digunakan untuk menentukan massa yang hilang dalam suhu tertentu. Sampel dipanaskan pada laju pemanasan yang konstan yang disebut sebagai pengukuran dinamik atau dipanaskan dengan ditahan pada suhu konstan yang disebut pengukuran isothermal. Pemilihan temperatur saat analisis dipengaruhi oleh jenis sampel yang dianalisis. Hasil pengukuran TGA disajikan dalam suatu kurva dimana plot massa atau persen massa terhadap suhu atau waktu. Plot massa atau persen massa dianggap sebagai fungsi waktu yang disebut termogram atau kurva dekomposisi termal. Perubahan massa terjadi saat sampel kehilangan materialnya dengan berbagai macam cara atau bereaksi dengan atmosfer. Analisis Instrumen TGA meliputi *termobalance, furnace, purge-gas system* yang sifatnya inert, dan komputer untuk pengatur instrumen, akuisisi data dan pengolahan data. Sampel holder atau krusibel yang digunakan saat analisis TGA berbagai macam yaitu alumina atau platinum. Platinum memiliki keuntungan yaitu konduktivitas termal yang baik yang dapat meningkatkan kinerja dari DTA. Pengukuran TGA dapat dipengaruhi beberapa faktor yaitu

- Parameter metode meliputi laju pemanasan, atmosfer (udara, nitrogen, argon; tekanan dan kelembapan)
- Preparasi sampel meliputi ukuran sampel, homogenitas dan morfologi sampel
- Pemilihan krusibel
 - Efek instrumen seperti aliran gas dan *buoyancy*. Efek tersebut dapat mengurangi atau mengeliminasi oleh kinerja kurva blanko
 - Perubahan sifat fisik pada sampel saat dilakukan pengukuran

(Skoog dan West, 1980; Gabbot, 2005)

DTA (*Differential Thermal Analysis*) merupakan teknik eksperimen secara kualitatif dimana perbedaan suhu antara unsur dan material referensi terukur sebagai fungsi dari suhu. Umumnya suhu program meliputi pemanasan sampel dan material referensi dimana suhu sampel (T_s) mengalami kenaikan secara linier dengan waktu. Perbedaan suhu (ΔT) antara sampel dan material referensi (T_r) di monitor dan diplot terhadap suhu sampel sehingga dihasilkan kurva thermogram diferensial. Metode DTA juga memberikan cara yang mudah dan akurat untuk menentukan titik leleh, didih dan dekomposisi dari senyawa organik.

Salah satu contoh penggunaan TGA/DTA pada katalis MgF_2 yang telah dilakukan oleh Pietrowski dan Wojciechowska (2007) yang mengindikasikan bahwa massa yang hilang dari MgF_2 pada *range* 20-650°C adalah 11,7% dengan 3 tahapan yaitu pada suhu 100, 16 dan 340°C yang diiringi dengan efek endotermis pada kurva DTA.



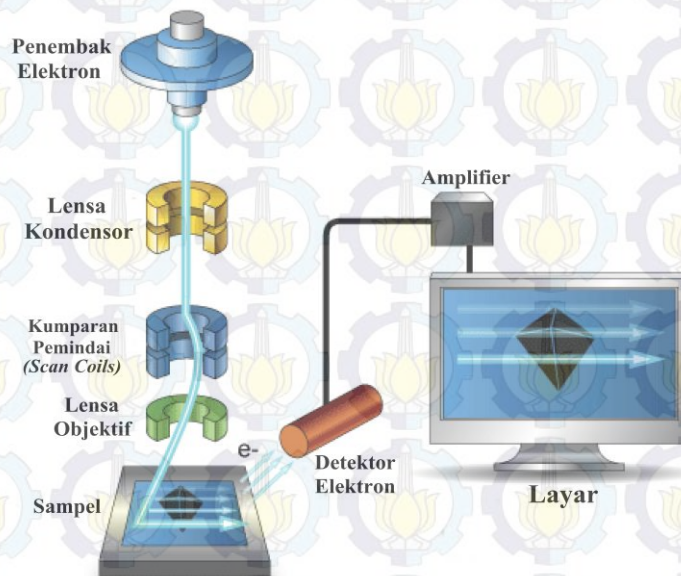
Gambar 2.16 Kurva DTA/TGA MgF_2 (Pietrowski dan Wojciechowska, 2007)

2.6.6 Scanning Electron Magnetic- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX)

SEM merupakan mikroskop elektron yang dapat mengetahui morfologi suatu permukaan material padatan dengan resolusi tinggi. Prinsip kerja dari SEM adalah electron gun mengemisikan elektron beam menuju lensa kondensor yang berfungsi sebagai pengatur intensitas elektron beam untuk menuju sampel yang dianalisis dan memfokuskan elektron beam ke arah sampel. Setelah itu elektron beam menuju ke *scanning coil* yang mana elektron beam akan dibelokkan di atas

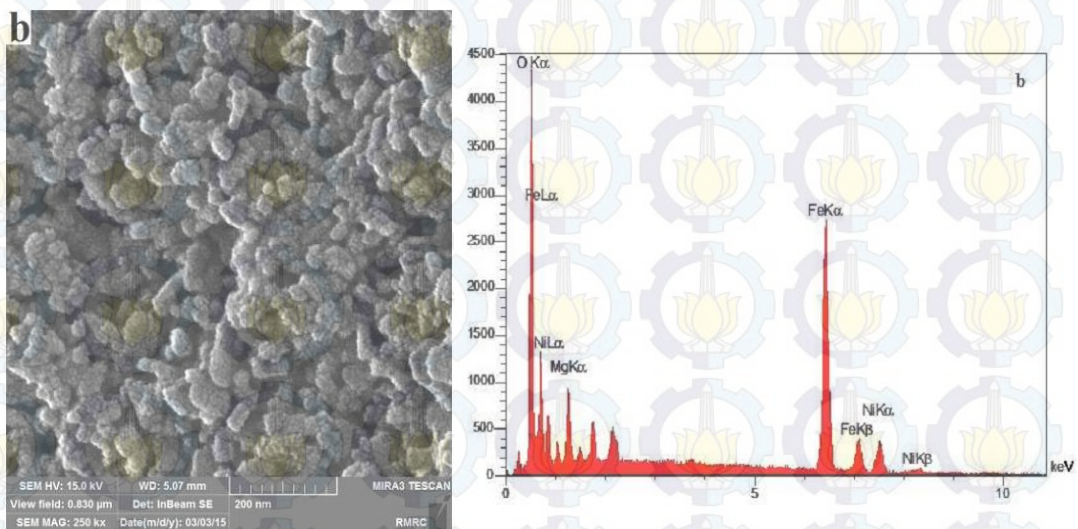
permukaan sampel dan lensa objektif akan mereduksi elektron beam yang akan mengenai sampel supaya didapatkan hasil resolusi yang tinggi. Kemudian sinyal elektron beam yang mengenai permukaan sampel ditangkap oleh detektor elektron. Sinyal elektron yang ditangkap oleh detektor ditampilkan pada layar (Nixon, 2008).

Pada instrumen SEM dilengkapi detektor EDX yang dapat memberikan informasi mengenai komposisi dari padatan tersebut meliputi distribusi unsur pada material padatan tersebut. Prinsip kerja SEM-EDX adalah pancaran sinar X yang berinteraksi dengan sampel padatan sehingga menyebabkan eksitasi dengan energi tertentu yang dipengaruhi oleh dari komposisi penyusun sampel padatan. Setiap unsur yang tereksitasi akan terdeteksi pada energi tertentu dan menghasilkan spektra tertentu.



Gambar 2.17 Skema alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Salah satu contoh penggunaan SEM-EDX telah dilakukan Moradmard dkk. (2015) pada Ba_3Fe -LDH yang ditampilkan pada Gambar 2.18



Gambar 2.18 SEM-EDX $\text{Ni}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_2\text{SO}_4$ yang dianneling suhu 900°C
(Moradmard dkk., 2015)

Pada analisis SEM mengindikasikan adanya material nanopartikel teraglomerasi. Aglomerasi dan kristal yang irregular dipengaruhi oleh interaksi antara nanopartikel magnetik. Pada analisis EDX didapatkan konsentrasi Oksigen sebesar 31,54%, Besi 53,06%, Ni 10,90% dan Magnesium 4,5%.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Pada penelitian ini telah digunakan peralatan terdiri dari peralatan sederhana dan instrumen. Peralatan sederhana meliputi peralatan dari gelas dan polietilen yaitu beaker gelas, pipet, gelas ukur, corong gelas, labu ukur dan termometer. Selain itu peralatan lain yang digunakan berupa oven, mortar, neraca elektrik, magnetic stirrer, reaktor *batch* yang terdiri dari labu leher tiga, seperangkat alat refluks. Sedangkan instrumen yang telah digunakan adalah *furnace*, difraktometer sinar-X Xpert Philips, *fourier-transform* inframerah (FTIR) 8400S Shimadzu, HPLC Agilent 1100.

3.1.2 Bahan

Bahan yang telah digunakan dalam penelitian ini adalah bahan kimia dengan grade pro analisis (p.a) meliputi logam Mg (turning Sigma-Aldrich, 98%) HF (Merck, 48%), metanol absolut (Merck, 99,9%) $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,8%), piridin (Merck, 99%), trimetilhidokuinon (TMHQ) (Fluka, 98%), isofitol (Sigma-Aldrich, 97%), standar benzofuran (Merck, 97%), standar α -tokoferol (Sigma Aldrich, 99%), n-heksana (Merck, 99,9%)

3.2 Sintesis Katalis

3.2.1 Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$

Metode sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan variasi jumlah mol doping x sebesar 0; 0,025 ;0,05 ;0,075; 0,10 dan 0,15. Tahapan sintesis diawali dengan cara mereaksikan secara stoikiometri logam Mg, metanol dan $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam metanol kemudian dilakukan refluks dengan pemanasan suhu 70°C hingga larut sempurna. Setelah itu ditambahkan HF hingga terbentuk sol sambil diaduk terus menerus hingga membentuk gel. Gel yang diperoleh diperam (*diaging*) hingga

gel yang terbentuk sudah stabil. Setelah gel terbentuk, dikeringkan dalam keadaan vakum hingga diperoleh padatan kering bebas pelarut. Setelah dikarakterisasi XRD dan dianalisis dengan FTIR, Sampel dikalsinasi sesuai suhu yang diperoleh dari analisis TGA/DTA.

3.3 Karakterisasi Katalis

3.3.1 Struktur Padatan hasil pengeringan vakum dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Padatan katalis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Sampel sebanyak ± 1 gram ditumbuk dan digerus hingga halus kemudian diletakkan pada sampel holder dan diratakan permukaannya. Selanjutnya pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar $20-80^\circ$ dengan inkremen $0,05^\circ$ dengan sumber radiasi yang digunakan yaitu Cu K α (1.54056Å). Difraktogram yang didapatkan selanjutnya dicocokkan dengan standar dari database JCPDS-International Center for Diffraction Data tahun 2001 dengan program PCPDFWIN

3.3.2 Penentuan ikatan padatan hasil pengeringan vakum dengan analisis FTIR

Ikatan yang terbentuk dalam sampel dianalisis dengan FTIR. Katalis sebanyak 5 mg dicampur dengan KBr dan dibentuk pelet. Spektra IR direkam pada bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Analisis Termal dengan TGA (*Thermogravometry Analysis*)

Penurunan massa padatan katalis MgFOH sampai dengan massanya konstan yang dipengaruhi oleh suhu dianalisis dengan *Thermogravimetry*. Sampel padatan yang dipersiapkan sebesar ± 20 mg kemudian dimasukkan ke dalam kurs platina. Kemudian diberi panas sampai dengan suhu 1200°C dengan laju pemanasan 10°C per menit. Suhu tertentu yang menunjukkan mulai terjadi massa stabil dari sampel digunakan sebagai suhu kalsinasi.

3.3.4 Struktur Padatan hasil pengeringan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Padatan katalis hasil kalsinasi dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Sampel sebanyak ± 1 gram ditumbuk dan digerus hingga halus kemudian diletakkan pada sampel holder dan diratakan permukaannya. Selanjutnya pengukuran dilakukan pada 2θ sebesar $20-80^\circ$ dengan inkremen $0,05^\circ$ dengan sumber radiasi yang digunakan yaitu Cu K α ($1,54056\text{\AA}$). Difraktogram yang didapatkan selanjutnya dicocokkan dengan standar dari database JCPDS-International Center for Diffraction Data tahun 2001 dengan program PCPDFWIN

3.3.5 Penentuan ikatan padatan hasil pengeringan vakum dilanjutkan kalsinasi dengan analisis FTIR

Ikatan yang terbentuk dalam sampel padatan katalis hasil kalsinasi dianalisis dengan FTIR. Katalis sebanyak 5 mg dicampur dengan KBr dan dibentuk pelet. Spektra IR direkam pada bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

3.3.6 Penentuan Keasaman Padatan dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR

Keasaman katalis ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR yang mengacu pada penelitian Murthy dkk pada tahun 2004. Padatan katalis sebanyak ± 70 mg yang ditentukan keasamannya dipanaskan dengan aliran nitrogen pada suhu 150°C selama 3 jam. Setelah itu, piridin diinjeksikan ke dalam tabung sampel sebanyak $\pm 60\ \mu\text{L}$ selama 1 jam dalam suhu 30°C kemudian didiamkan dalam keadaan vakum selama 1 jam. Setelah itu katalis dipanaskan selama 3 jam pada suhu 150°C dengan dialiri gas nitrogen. Kemudian katalis didiamkan hingga mencapai suhu kamar dan dianalisis dengan FTIR pada bilangan gelombang $1200-1900\text{ cm}^{-1}$.

3.3.7 Pengukuran Luas Permukaan Katalis dengan Adsorpsi Gas N₂

Pengukuran luas permukaan spesifik (S_{BET}) masing - masing katalis diukur melalui adsorpsi nitrogen pada suhu 77 K. Pada padatan katalis dilakukan *degassing* dengan gas N₂ pada laju alir $30\text{ cm}^3/\text{menit}$ pada suhu 125°C selama 3 jam. untuk menghilangkan gas-gas lain yang mungkin terdapat pada permukaan

padatan katalis. Kemudian padatan katalis ini dianalisis menggunakan BET *full isotherm* dan data diolah dengan program.

3.4 Uji Katalisis

3.4.1 Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dengan isofitol

Padatan katalis hasil sintesis yaitu $Mg_xNi_{1-x}FOH$ dengan nilai x sebesar 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 akan diuji aktivitas dan selektivitasnya melalui dalam reaksi antara trimetilhidrokuinon dan isofitol. Trimetilhidrokuinon (TMHQ) sebesar 0,16 mmol dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan dicampurkan dengan katalis sebesar $\frac{1}{4}$ mol TMHQ kemudian ditambahkan metanol sebesar 5 mL. Setelah itu dipanaskan pada suhu $60^\circ C$ dan direfluks selama 30 menit. Isofitol sebesar 0,16 mmol ditambahkan secara tetes demi tetes ke dalam campuran dan direfluks kembali selama 3 jam dengan suhu $60^\circ C$. Hasil reaksi yang diperoleh kemudian diekstrak dengan n-heksana 5x (2mL).

3.4.2 Uji *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Konsentrasi produk berupa α -tokoferol dan benzofuran ditentukan dengan *High Performance Liquid Chromatography* dengan kondisi sebagai berikut

- Jenis HPLC : Agilent 1100
- Jenis kolom : Lichosphere RP-18, L 57113017 No.824921
- Ukuran kolom : $250\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 5\text{ }\mu\text{m}$
- Detektor : DAD UV-VIS
- Fasa Gerak (Eluen) : Metanol 100%
- Kecepatan Alir : 1 ml/menit
- Suhu awal : $30^\circ C$
- Volume injek : 5 μL

Konversi, selektivitas dan *yield* katalis dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

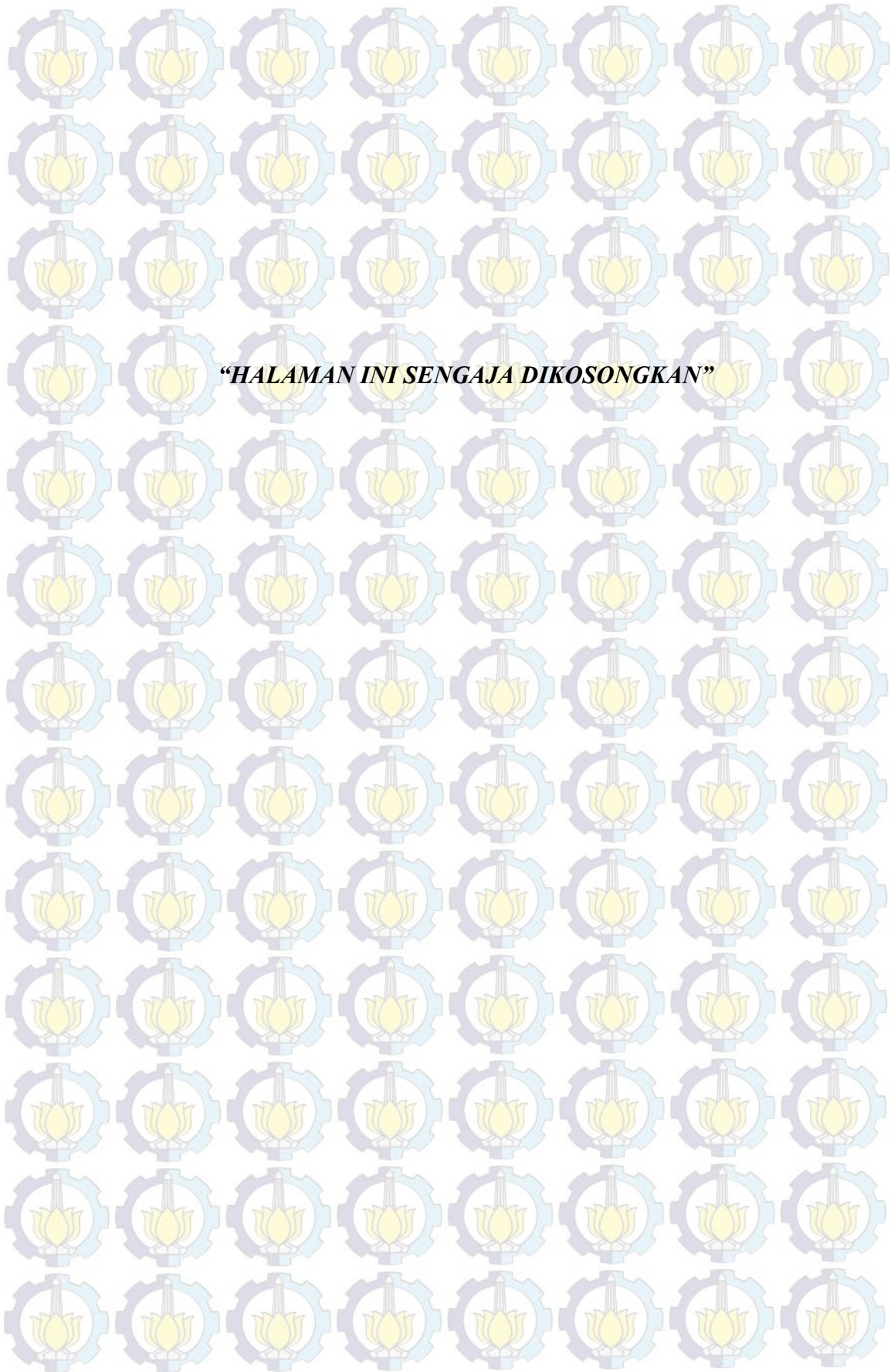
$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{mol reaktan yang bereaksi}}{\text{mol reaktan awal}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Selektivitas (\%)} = \frac{\text{mol reaktan yang terbentuk}}{\text{mol reaktan yang bereaksi}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$Yield (\%) = \frac{\text{mol reaktan yang terbentuk}}{\text{mol reaktan awal}} \times 100\% \quad (3.3)$$

3.5 Penentuan Distribusi Unsur-Unsur pada Permukaan Katalis dengan SEM-EDX

Analisis permukaan katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ yang menunjukkan hasil optimum pada uji katalisis dilakukan dengan SEM-EDX. Sebanyak 10 mg katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ di-coating dengan *carbon tape*, kemudian sampel diblower agar tidak ada debu sampel atau pengotor yang tertinggal pada sampel. Selanjutnya sampel dianalisis dengan SEM-EDX pada tegangan 20 kV dan perbesaran 1200 kali. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan katalis dan menentukan distribusi unsur-unsur pada permukaan katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$.



“HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN”

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

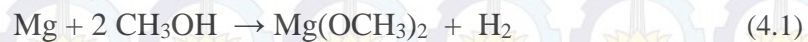
Pada penelitian telah dilakukan sintesis katalis *doping* Ni dalam MgFOH dengan variasi jumlah mol Ni dengan metode sol-gel. Katalis *doping* Ni dalam MgFOH dapat dinotasikan $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dimana nilai x merupakan variasi jumlah mol Ni yang ditambahkan. Padatan tersebut dikarakterisasi dengan Difraktometer Sinar-X (XRD), dianalisis dengan FTIR untuk mengetahui ikatan yang terbentuk saat sintesis, ditentukan sifat keasaman permukaannya dengan FTIR-piridin dan diukur luas permukaan (S_{BET}) dengan metode adsorpsi gas N_2 . Selanjutnya masing-masing katalis diuji pada reaksi antara trimetilhidrokuinon yang kemudian konsentrasi hasil reaksi ditentukan dengan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*).

4.1 Hasil Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

Pada penelitian dilakukan sintesis katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$. Katalis dengan nilai $x=0$ merupakan katalis magnesium fluorida terhidroksilasi (MgFOH). Sintesis katalis MgFOH dilakukan dengan metode sol gel yang sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Scholz dkk. (2012). Metode sol-gel dipilih karena metode sol-gel merupakan metode yang efektif untuk sintesis logam anorganik serta dapat membentuk produk dengan homogenitas yang tinggi (Wuttke dkk., 2008; Perego, 1997). Prinsip dasar dari metode sol gel adalah reaksi antara logam alkoksida dalam larutan alkohol dan air. Tetapi, pada penelitian ini, sintesis MgFOH dilakukan dengan mereaksikan logam alkoksida dalam larutan alkohol dengan asam fluorida (Scholz dkk., 2012; Kemnitz dan Noack, 2015). Prekursor yang digunakan dalam sintesis MgFOH adalah Mg turning sebagai sumber kation Mg^{2+} , asam fluorida (HF) yang berfungsi sebagai sumber anion F^- dan metanol sebagai pelarut untuk sumber metoksi. Pemilihan logam Mg turning sebagai sumber kation Mg^{2+} agar terhindar dari pembentukan air dan adanya sisa anion karena penggunaan garam magnesium seperti $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ dan $Mg(CO_3)_2$ dapat menghasilkan anion sisa asam berupa NO_3^- ,

Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} yang dapat menurunkan stabilitas larutan sol serta pembentukan agregat. Metanol digunakan sebagai pelarut karena metanol memiliki titik didih yang lebih tinggi daripada senyawa eter sehingga tidak mudah menguap pada suhu kamar dan pembentukan gel terjadi lebih lama. Pelarut lainnya seperti air juga dihindari penggunaannya karena logam Mg cukup reaktif bila direaksikan dengan air. Selain itu, metanol sebagai pelarut berfungsi untuk mengontrol konsentrasi logam serta menghalangi fasa cair-cair saat proses hidrolisis.

Sintesis MgFOH diawali dengan pembentukan senyawa alkoksida melalui reaksi antara magnesium *turning* dengan metanol. Pada saat mereaksikan magnesium *turning* dengan metanol dibutuhkan energi tertentu karena sifat magnesium yang kurang reaktif dibandingkan dengan logam alkali. Oleh karena itu, energi yang digunakan untuk mereaksikan magnesium *turning* dengan metanol adalah pemanasan melalui proses refluks. Pada saat magnesium *turning* dalam metanol direaksikan, terbentuk gelembung-gelembung kecil dan labu yang digunakan terasa panas saat disentuh karena terjadi reaksi eksotermis. Gelembung gelembung gas yang terbentuk merupakan gas H_2 (Chang, 2005). Reaksi yang terjadi saat proses pembentukan magnesium metoksida ditulis dalam Persamaan 4.1



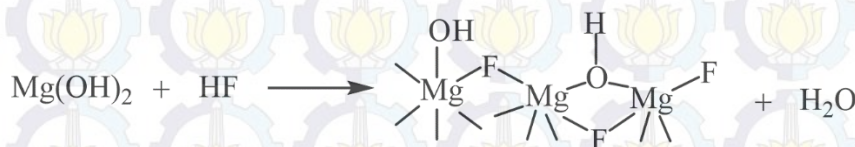
Proses dilanjutkan dengan proses refluks hingga diperoleh emulsi berwarna putih yang menandakan magnesium metoksida telah terbentuk. Magnesium metoksida yang terbentuk dalam labu leher tiga dibawah kondisi refluks disajikan pada Gambar 4.1



Gambar 4.1 Magnesium metoksida dalam labu leher tiga

Proses selanjutnya adalah penambahan HF 48%. Pemilihan HF 48% sebagai sumber anion F^- karena rasio air dan HF mempengaruhi porositas serta sifat

keasamaan dari katalis (Scholz dkk., 2012). Penambahan HF 48% pada emulsi magnesium metoksida dilakukan sedikit demi sedikit sambil diaduk. Selama proses penambahan HF 48%, proses hidrolisis dan fluorolisis terjadi secara simultan karena perbandingan F dan OH dibuat 1:1 sehingga proses ini dapat disebut sebagai sintesis sol gel fluorolitik satu tahap (Wuttke dkk., 2008). Proses hidrolisis dipengaruhi oleh kandungan air dalam HF (Acham dkk., 2014). Apabila air terlalu banyak atau terlalu sedikit, maka gel tidak terbentuk. Pada saat proses hidrolisis terjadi penyerangan atom oksigen dari molekul air sehingga gugus ($-OCH_3$) pada magnesium metoksi yang kemudian digantikan oleh gugus ($-OH$). Sol sudah mulai terbentuk yang ditandai dengan pembentukan emulsi yang semakin pekat dan viskositas naik. Proses selanjutnya adalah proses kondensasi. Namun pada penelitian ini proses kondensasi diganti dengan proses fluorolisis karena penggunaan HF. Pada saat proses fluorolisis berlangsung, molekul dari prekursor alkoksida yang telah terhidrolisis berupa $Mg-OH$ akan saling terhubung membentuk ikatan melalui tahap oksolasi dimana pada tahap ini terdapat gugus O membentuk jembatan “okso” ($-O-$) yang menghubungkan dua atom logam dan pembentukan ikatan oleh gugus F yang menghubungkan atom logam dan membentuk molekul molekul logam yang lebih besar sehingga menghasilkan molekul yang mirip dengan molekul polimer (Coman dkk., 2008). Reaksi secara keseluruhan sintesis $MgFOH$ melalui metode sol-gel fluorolitik dapat dituliskan dalam Persamaan 4.2



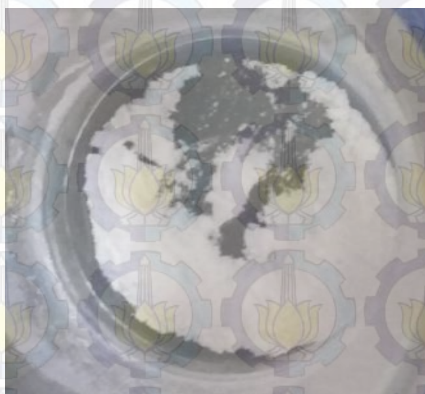
Proses pengadukan yang dilakukan terus menerus mempercepat proses polimerisasi pada sol hingga terjadi proses gelasi dan membentuk gel yang masih memiliki kadar air didalamnya atau disebut sebagai hidrogel. Selanjutnya dilakukan dengan pemeraman (*aging*) yang bertujuan agar gel yang terbentuk terpisah dengan filtrat hingga terbentuk gel stabil dengan struktur yang lebih rapat. Indikasi bahwa

proses pemeraman (*aging*) selesai adalah terdapat dua fasa yaitu fasa gel yang stabil dan fasa larutan.



Gambar 4.2 Hasil pemeraman (*aging*)

Hasil proses pemeraman (*aging*) yang ditampilkan pada Gambar 4.2 kemudian dikeringkan dengan kondisi vakum. Tujuan pengeringan dengan vakum adalah mengeringkan gel yang terbentuk agar pelarut sisa reaksi seperti CH_3OH terlepas dari gel dan mempertahankan luas permukaan yang tinggi (Stosiek, 2010). Pengeringan vakum dilakukan hingga terbentuk padatan putih kering yang bebas pelarut. Padatan putih yang diperoleh dari hasil pengeringan dalam keadaan vakum disajikan pada Gambar 4.3



Gambar 4.3 Padatan putih hasil pengeringan dengan vakum

Selain itu pada penelitian ini juga dilakukan sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan nilai x yaitu 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 melalui metode *doping*. Metode *doping* merupakan metode penambahan ion tertentu dalam jumlah kecil yang dapat mempengaruhi kisi dan struktur katalis tersebut (Mcknaught dan Wilkinson, 1997; Wu dkk., 2012). El-Shobaky dkk. (2003) menyatakan bahwa proses sintesis katalis *doping* tidak mengubah mekanisme reaksi katalitik tetapi

cukup menaikkan konsentrasi dari sisi aktif katalis tanpa mengubah sifat dasarnya. Sintesis diawali dengan pembuatan larutan induk Ni^{2+} yang diperoleh dari pelarutan nikel asetat dalam jumlah tertentu dalam pelarut metanol. Pemilihan nikel asetat sebagai sumber asetat dikarenakan garam asetat mampu memprotonasi gugus metoksi dalam logam alkoksida yang dalam hal penelitian ini merupakan magnesium metoksida sehingga terbentuk *leaving* group berupa CH_3OH . Larutan yang dihasilkan adalah larutan berwarna hijau seperti yang disajikan pada Gambar

4.4

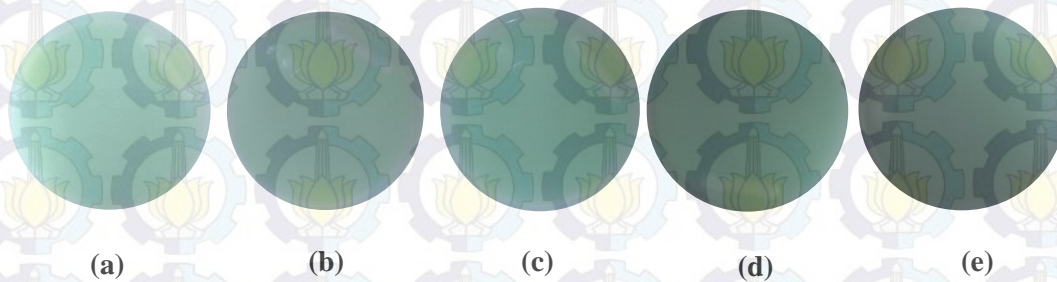


Gambar 4.4 Larutan induk Ni^{2+} dalam metanol

Larutan tersebut kemudian diukur dengan UV-Vis menghasilkan panjang gelombang sekitar 645 nm (Kadish dkk., 2000). Dalam hal ini, warna yang diserap merupakan warna komplemen yang diemisikan dan memiliki panjang gelombang tertentu. Larutan yang diperoleh dari nikel aetat yang dilarutkan dalam metanol menghasilkan warna hijau secara visual namun panjang gelombang yang diserap adalah warna komplementer hijau yaitu warna merah (630-750 nm) (Atkins dkk., 2009).

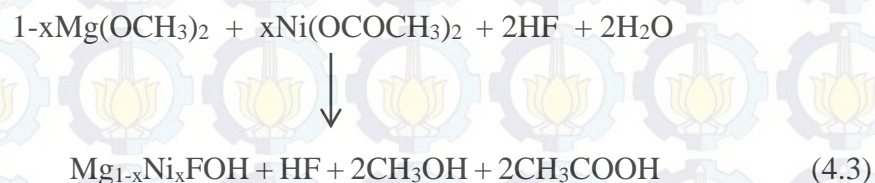
Setelah diperoleh larutan induk Ni^{2+} , tahap selanjutnya adalah sintesis katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan variasi jumlah mol Ni sebesar 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 dengan metode sol-gel. Sintesis diawali dengan pembuatan larutan magnesium metoksida yang diperoleh dari reaksi magnesium *turning* dengan metanol yang kemudian dilanjutkan dengan pemanasan dalam kondisi refluks. Setelah magnesium metoksida terbentuk, dilakukan penambahan larutan induk Ni^{2+}

sebagai sumber *doping* dengan volume tertentu sesaat sebelum penambahan HF 48%. Tujuan penambahan larutan Ni^{2+} dilakukan sebelum penambahan HF adalah untuk membentuk nikel metoksida. Warna magnesium metoksida yang dihasilkan setelah penambahan larutan Ni^{2+} adalah hijau. Intensitas warna hijau yang semakin pekat dipengaruhi jumlah konsentrasi nikel yang semakin banyak. Selanjutnya ke dalam larutan tersebut ditambahkan dengan HF 48% sedikit demi sedikit yang disertai dengan pengadukan terus menerus dan menghasilkan larutan hijau keruh. Pada saat penambahan HF 48%, proses hidrolisis dan fluorolisis terjadi simultan akibat pengaruh jumlah air dan HF. Larutan hijau keruh yang terbentuk mengindikasikan bahwa sol telah terbentuk. Proses pengadukan dilakukan terus menerus hingga terbentuk gel. Indikasi gel terbentuk adalah larutan menjadi lebih kental



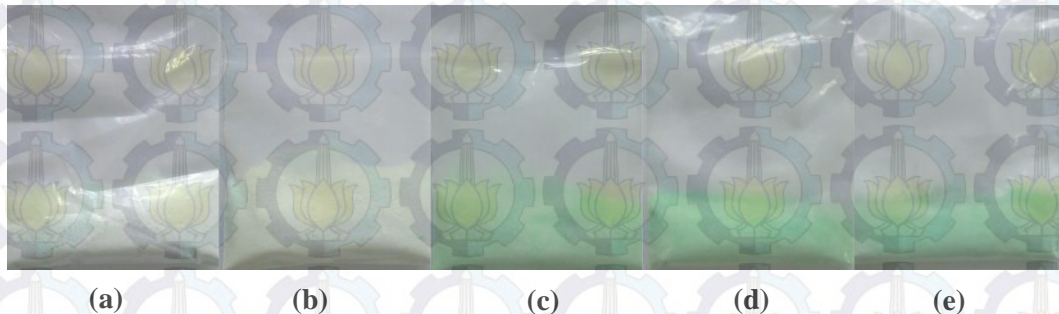
Gambar 4.5 Warna sol yang terbentuk pada proses *doping* (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,10 (e) Ni 0,15

Reaksi yang terjadi saat reaksi dituliskan dalam Persamaan 4.3



Proses selanjutnya adalah proses pemeraman (*aging*) hingga terbentuk gel padat yang stabil. Seperti halnya pada sintesis MgFOH , pada katalis *doping* inipun dilakukan pengeringan pada kondisi vakum. Pengeringan dilakukan hingga terbentuk padatan kering bebas pelarut. Hasil pengeringan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ ditampilkan pada Gambar 4.6. Semakin gelap warna hijau pada padatan, maka semakin besar konsentrasi nikel dalam padatan tersebut. Intensitas warna hijau pada

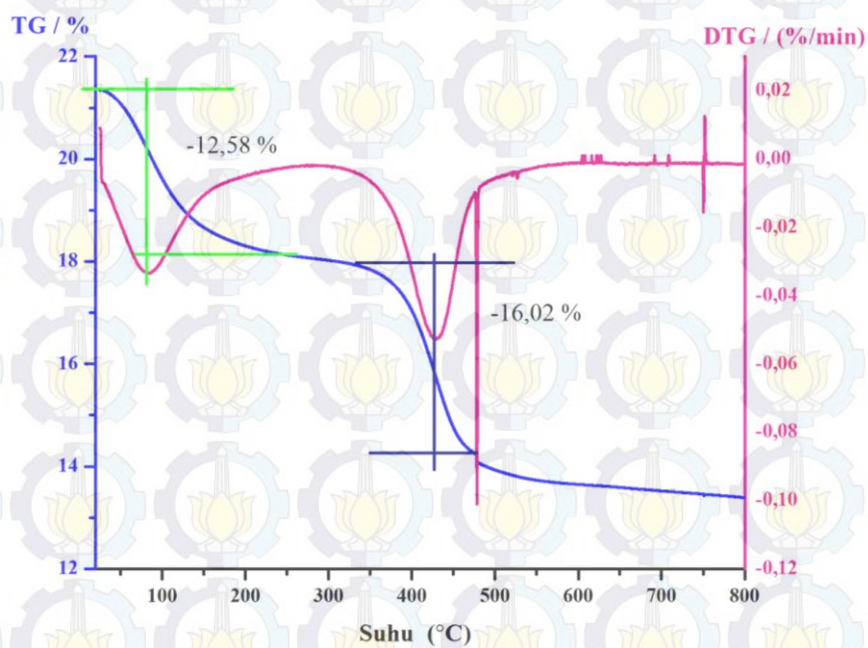
padatan hasil sintesis merupakan salah satu indikasi bahwa dalam padatan tersebut terdapat nikel.



Gambar 4.6 Warna padatan hasil *doping* (a) Ni 0,025 (b) Ni 0,05 (c) Ni 0,075 (d) Ni 0,10 (e) Ni 0,15

4.2 Analisis Termal untuk padatan putih MgFOH

Setelah didapatkan padatan putih MgFOH, proses selanjutnya analisis termal dengan termogravimetri. Analisis ini dilakukan agar dapat diketahui suhu stabil dari padatan hasil sintesis. Profil TG-DTA ditampilkan pada Gambar 4.7. Kurva TG-DTA menunjukkan bahwa dekomposisi MgFOH mengalami dua tahap penurunan massa pada suhu 95 dan 320 °C. Total kehilangan berat sampel MgFOH dari suhu antara 20 hingga 800 °C sebesar 28,5971%.



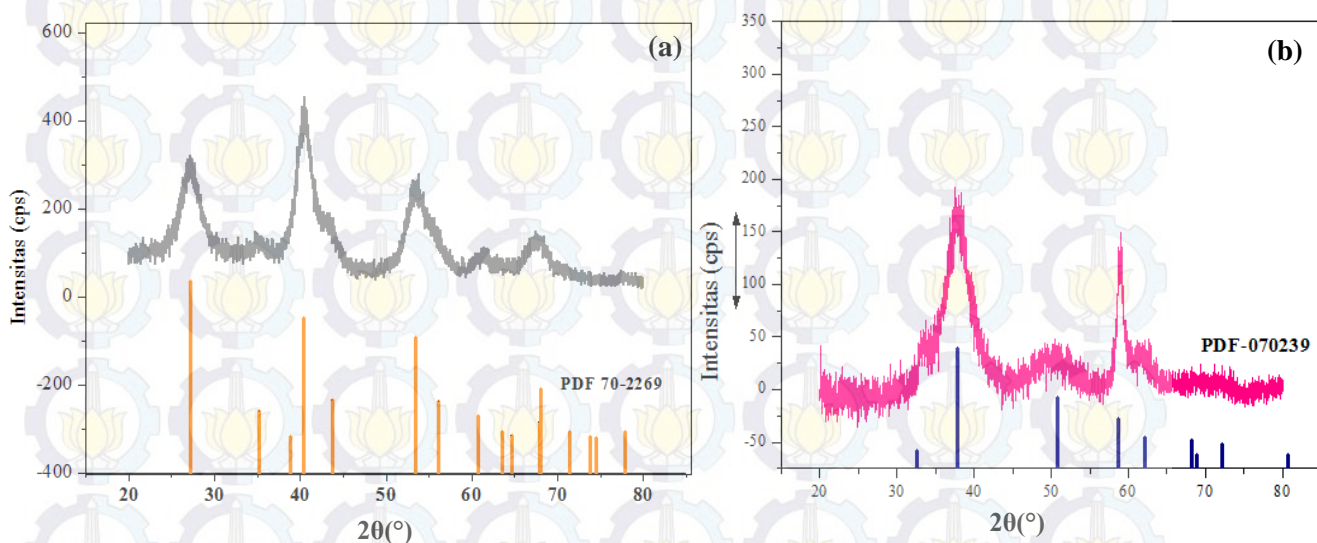
Gambar 4.7 Profil TG-DTA MgFOH

Tahap pertama dekomposisi dari MgFOH adalah sebagian besar diakibatkan adanya desorpsi air di kisaran suhu 95 °C dengan persen berat kehilangan sebesar 12,58% hingga suhu 320 °C. Pada tahap ini gugus OH yang lepas merupakan gugus OH yang terikat secara fisisorpsi (Wojciechowska dkk., 2000). Pada tahap dekomposisi kedua pada suhu 320-800 °C , persen kehilangan berat dari sampel MgFOH sebesar 16,01%. Hal ini mengindikasikan pelepasan gugus -OCH₃ (Scholz dkk., 2012; Prescott dkk., 2005). Hasil dari analisis termal digunakan sebagai acuan untuk suhu kalsinasi.

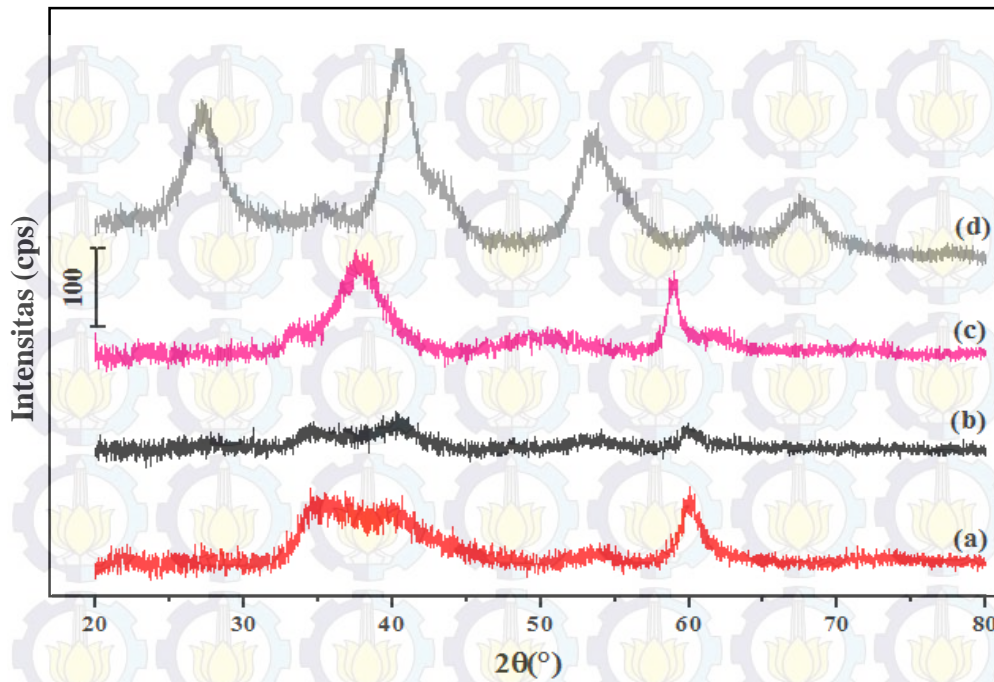
4.3 Hasil Karakterisasi Struktur Padatan dengan difraksi sinar X (XRD)

4.3.1 Padatan hasil pengeringan dengan vakum

Padatan putih yang diperoleh kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraksi sinar X (XRD) pada rentang 20-80°. Difraktogram yang diperoleh kemudian dicocokkan dengan literatur (Scholz dkk., 2012) serta dicocokkan dengan difraktogram MgF₂ yang memiliki kecocokan dengan database PDF no 70-2269 yaitu MgF₂ dengan sistem kristal tetragonal dan Mg(OH)₂ yang memiliki kecocokan dengan PDF no 07-0239 yaitu Mg(OH)₂ berupa sistem kristal heksagonal. Hasil pencocokan difraktogram disajikan pada Gambar 4.8. Tujuan dilakukan pencocokan antara difraktogram MgFOH dengan difraktogram MgF₂ dan Mg(OH)₂ untuk mengetahui pengaruh struktur dari MgF₂ dan Mg(OH)₂ terhadap MgFOH hasil sintesis.



Gambar 4.8 Difraktogram (a) MgF₂ dan (b) Mg(OH)₂

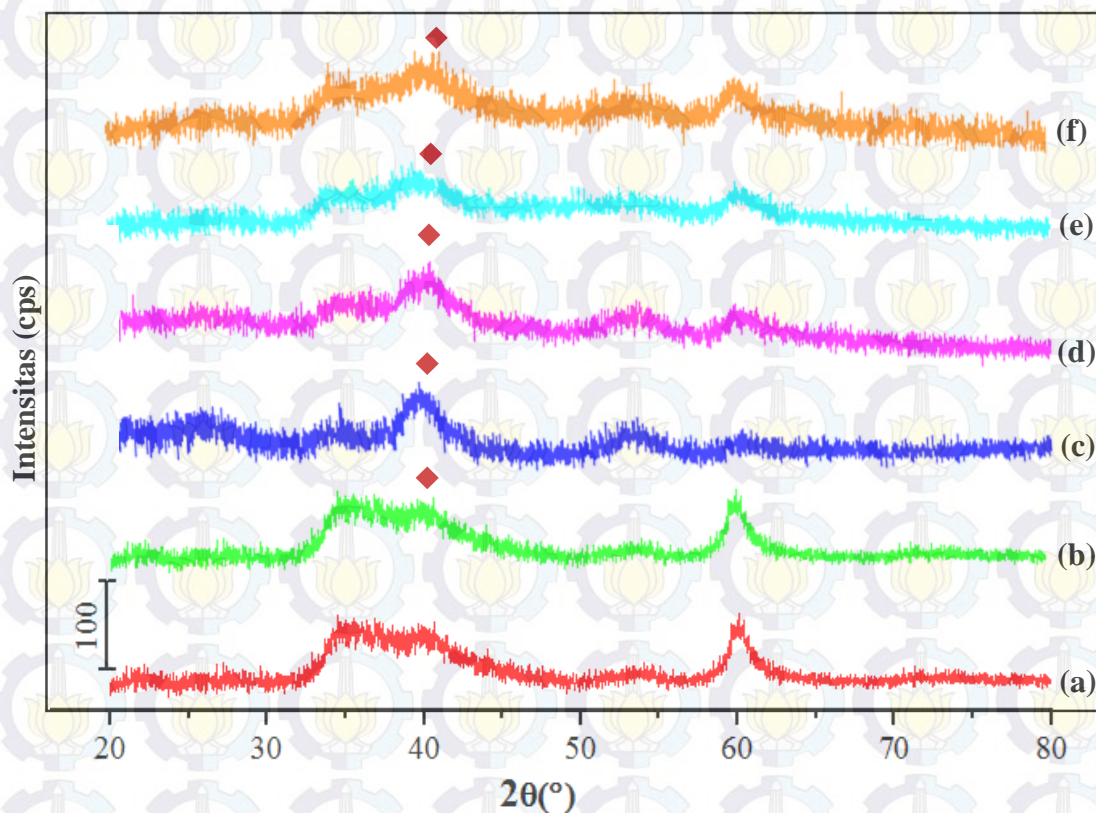


Gambar 4.9 Difraktogram (a) MgFOH hasil pengeringan vakum; (b) MgFOH (Scholz dkk., 2012); (c) Mg(OH)₂ (d) MgF₂

Difraktogram MgFOH hasil sintesis dan literatur, MgF₂ serta Mg(OH)₂ disajikan pada Gambar 4.9. Setelah dicocokkan dengan literatur (Scholz dkk., 2012), ternyata padatan tersebut memiliki kecocokan dengan difraktogram dari magnesium fluorida terhidroksilasi atau MgFOH dengan perbandingan F dan OH sebesar 1:1. Difraktogram yang dihasilkan memiliki puncak lebar yang mengindikasikan bahwa padatan MgFOH yang diperoleh memiliki fasa amorf. Selain itu, difraktogram MgFOH hasil sintesis dibandingkan dengan difraktogram MgF₂ dan Mg(OH)₂. Difraktogram MgFOH memiliki puncak yang lebar pada 2θ 34,97 hingga 40,14° serta puncak tajam pada 2θ 59,87°. Jika dibandingkan dengan difraktogram MgF₂ yang memiliki puncak tajam pada 2θ 20,54; 27,26 dan 40,68, difraktogram MgFOH hasil sintesis tidak memiliki kemiripan dengan difraktogram MgF₂. Akan tetapi, puncak lebar yang terdapat pada difraktogram MgFOH pada kisaran 2θ 40,14° dapat diindikasikan bahwa struktur MgFOH dipengaruhi oleh struktur MgF₂ yang memiliki sistem kristal tetragonal (A'yuni, 2015). Berdasarkan penelitian Stosiek (2010), puncak lebar pada 2θ 40,14° disebabkan karena kandungan fluor pada MgFOH berkurang sebesar 50%. Selain itu, difraktogram MgFOH hasil sintesis juga dicocokkan dengan difraktogram Mg(OH)₂. Pada difraktogram Mg(OH)₂ terdapat puncak tajam pada 2θ 33,17 dan 59,06.

Difraktogram MgFOH tidak menunjukkan kemiripan dengan difraktogram $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pada difraktogram MgFOH muncul puncak tajam yang terdapat pada 2θ $59,87^\circ$ yang merupakan puncak khas dari polimerik magnesium metoksida. Hal tersebut dipengaruhi oleh jumlah karbon yang sedikit (Scholz dkk., 2012).

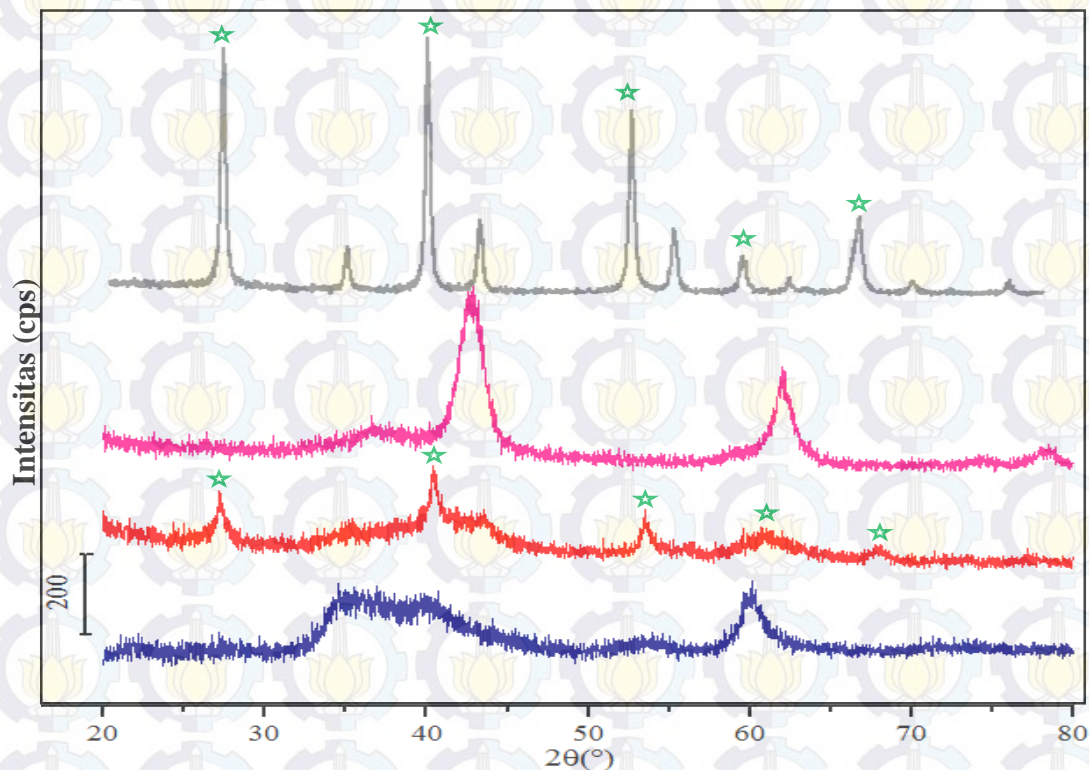
Padatan hasil sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan nilai x yaitu 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 juga dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD. Difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ ditampilkan pada Gambar 4.10. Difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Ni terhadap intensitas puncak. Hal tersebut ditunjukkan dengan adanya intensitas puncak yang semakin tajam pada 2θ $40,31^\circ$ (\blacklozenge) pada *doping* Ni 0,05 hingga 0,075 kemudian mengalami sedikit penurunan pada *doping* Ni 0,10 dan 0,15. Selain itu, intensitas puncak pada 2θ $59,87^\circ$ mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya *doping* nikel. Puncak khas dari nikel oksida tidak muncul pada difraktogram katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan nilai x 0,025 hingga 0,15. Hal ini mengindikasikan bahwa logam Ni yang *terdoping* masih dalam tahap kapasitas yang diterima oleh MgFOH.



Gambar 4.10 Difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (a) $x=0$; (b) $x=0,025$; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,10$; (f) $x=0,15$

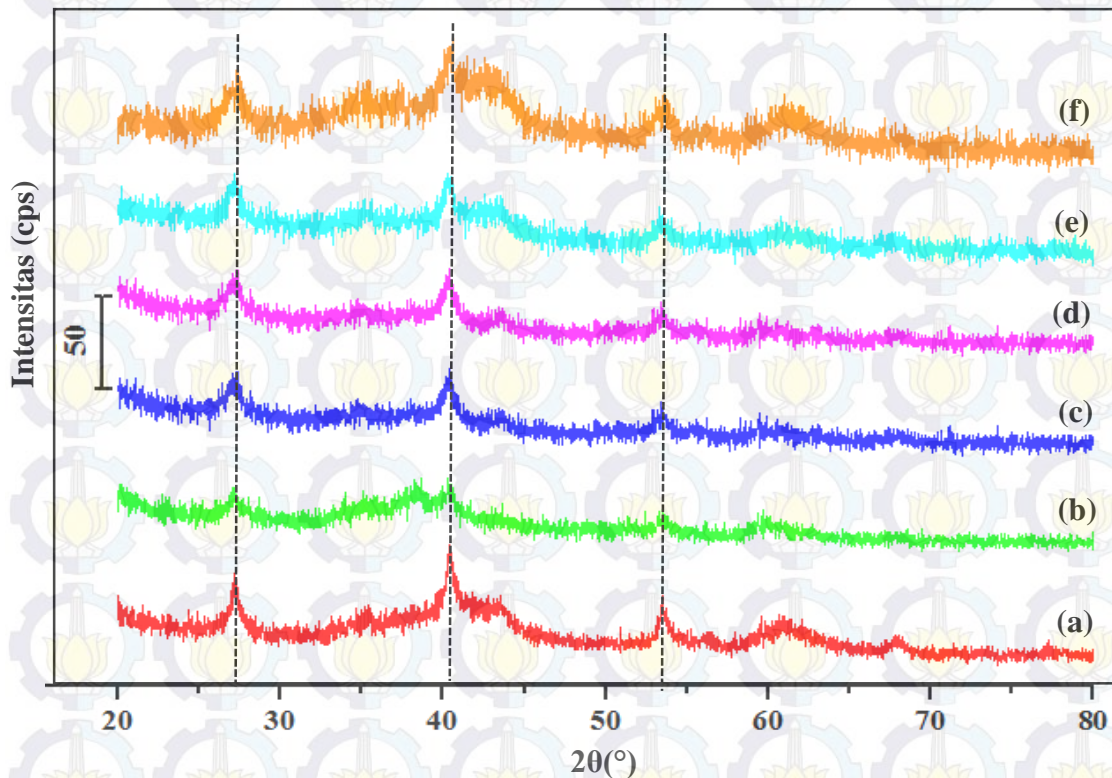
4.3.2 Padatan hasil pengeringan dengan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi

Padatan putih yang diperoleh dari pengeringan vakum kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi suhu 350°C. Padatan tersebut kemudian dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraksi sinar X (XRD) pada rentang 20-80°. Difraktogram MgFOH yang diperoleh masih memiliki fasa amorf, tetapi difraktogram menunjukkan puncak-puncak yang lebih tajam dibandingkan dengan difraktogram katalis hasil pengeringan dengan vakum. Pada difraktogram MgFOH, muncul puncak tajam pada 2θ 27,34, 40,41 dan 53,08° serta puncak kecil pada 2θ 67,99°. Puncak tersebut memiliki kecocokan dengan puncak tertinggi dari difraktogram MgF₂ hasil kalsinasi yang memiliki sistem kristal tetragonal. Oleh karena itu, struktur MgFOH memiliki sistem kristal yang sama dengan MgF₂. Puncak pada 2θ 59,87° tidak muncul pada difraktogram MgFOH hasil pengeringan dengan vakum yang dilanjutkan dengan kalsinasi karena gugus metoksi mulai lepas pada saat kalsinasi. Selain itu, difraktogram MgFOH juga dicocokkan dengan difraktogram Mg(OH)₂ yang berstruktur heksagonal dan hasilnya difraktogram MgFOH tidak memiliki kemiripan dengan Mg(OH)₂.



Gambar 4.11 Difraktogram (a) MgFOH hasil pengeringan vakum; (b) MgFOH hasil pengeringan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi; (c) Mg(OH)₂ (d) MgF₂

Karakterisasi struktur kristal dengan XRD juga dilakukan pada katalis *doping* $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan $x=0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ yang diperoleh dari hasil pengeringan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi. Difraktogram katalis *doping* $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ ditampilkan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Difraktogram katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ (a) $x=0$; (b) $x=0,025$; (c) $x=0,05$; (d) $x=0,075$; (e) $x=0,10$; (f) $x=0,15$

Difraktogram $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ menunjukkan adanya pengaruh *doping* logam Ni terhadap intensitas puncak. Intensitas puncak pada 2θ 27,34 40,41 dan $53,59^{\circ}$ mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya nilai *doping* Ni. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Al-Rasoul dkk. (2013) dan Kumar dkk. (2015) bahwa *doping* Ni dapat mempengaruhi intensitas puncak katalis ZnS. Selain itu, pada difraktogram diamati pengaruh *doping* logam Ni terhadap pergeseran 2θ . Pengaruh *doping* logam Ni terhadap intensitas puncak dan pergeseran 2θ disajikan pada tabel 4.1. Nilai dalam tabel 4.1 menunjukkan bahwa pengaruh *doping* logam Ni menyebabkan pergeseran 2θ . Menurut Tan dkk. (2014) dan Ali dkk. (2016) menyatakan bahwa *doping* logam Ni menyebabkan pergeseran 2θ ke nilai 2θ yang lebih kecil apabila dibandingkan dengan katalis tanpa *doping*. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi penggantian kation Ni^{2+} ke dalam kisi $MgFOH$.

Tabel 4.1 Intensitas dan Pergeseran Puncak pada Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ pada pola difraksi sinar X (XRD)

Nilai x pada Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$						
	0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,15
20 (°)	27,31	27,23	27,34	27,23	27,23	27,38
intensitas	171,371	126,430	175,133	176,181	213,237	295,328
20 (°)	40,35	40,21	40,36	40,36	40,36	40,51
intensitas	225,322	142,634	180,426	180,977	215,258	350,88
20 (°)	53,59	53,47	53,34	53,38	53,47	53,52
intensitas	134,032	89,054	121,651	123,250	154,085	252,42

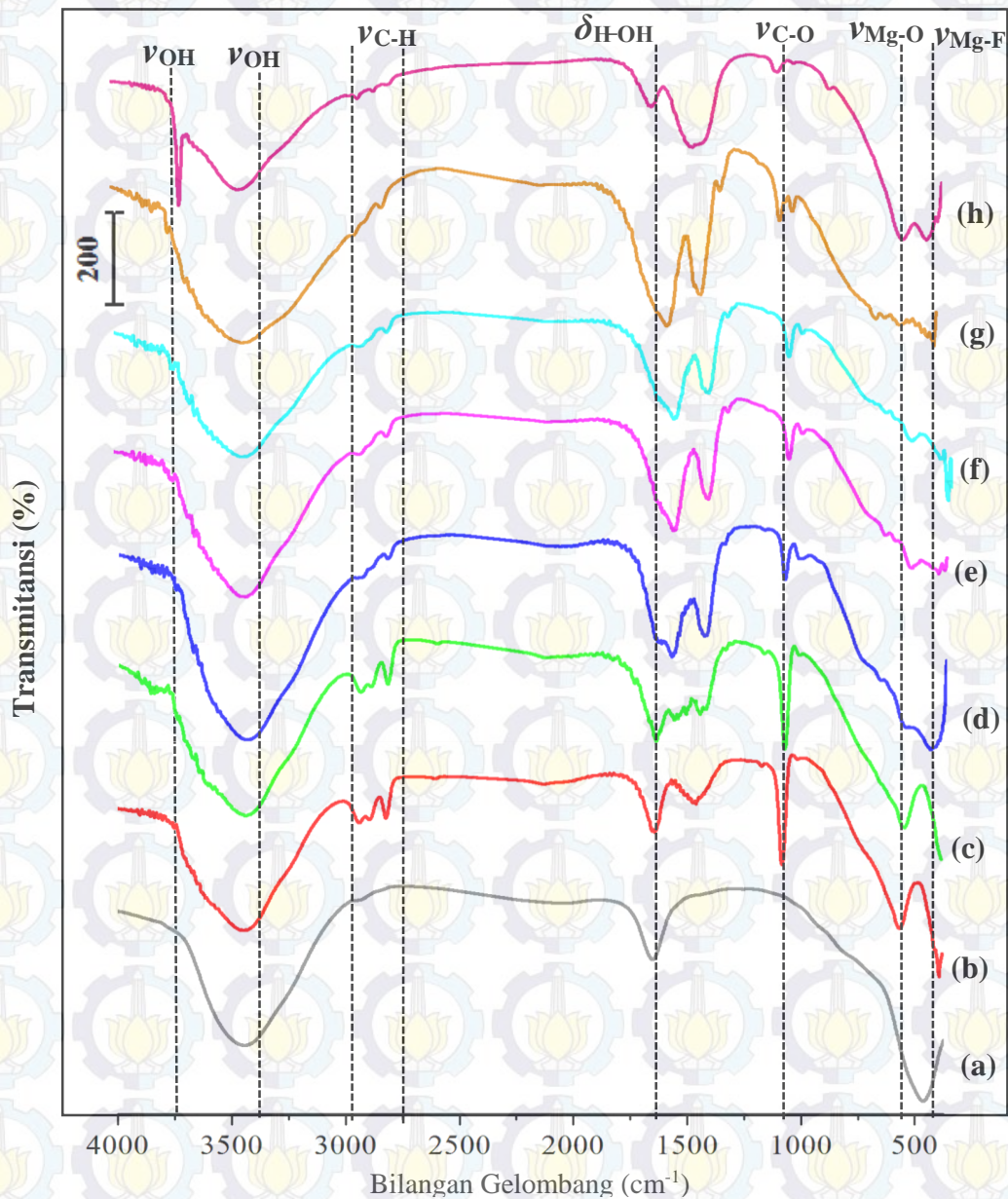
Selain itu, puncak nikel oksida maupun nikel hidroksida tidak muncul karena *doping* Ni masih dalam toleransi yang dapat diterima oleh MgFOH dan mampu menggantikan Mg dengan baik pada struktur MgFOH. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Ghotbi (2012) bahwa *doping* logam nikel terhadap seng hidroksinitrat (ZHN) tidak memunculkan puncak khas dari nikel oksida maupun nikel hidroksida karena logam Ni *terdoping* dengan baik dan masuk pada kerangka struktur ZHN.

4.4 Hasil karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan FT-IR

4.4.1 Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ hasil pengeringan dengan vakum

Setelah dikarakterisasi struktur kristalnya dengan XRD, katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ yang diperoleh dikarakterisasi dengan FT-IR. Karakterisasi FT-IR dilakukan untuk mendapatkan informasi mengenai ikatan yang ada pada katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$. Karakterisasi dilakukan pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Spektra FT-IR dari katalis MgF_2 , $Mg(OH)_2$ dan $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan $x=0,025$; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 disajikan pada Gambar 4.13. Seluruh sampel menunjukkan puncak lebar pada bilangan gelombang 3700-3000 cm^{-1} yang merupakan vibrasi dari OH *bridge* yang dipengaruhi oleh molekul H_2O . Hal tersebut didukung dengan munculnya puncak dari deformasi vibrasi δH_2O pada bilangan gelombang sekitar 1640 cm^{-1} . Menurut Acham dkk. tahun 2014 menyatakan bahwa munculnya puncak pada bilangan gelombang 1650-1660 cm^{-1} merupakan vibrasi dari O-H *bending* akibat pengaruh air yang teradsorpsi atau gugus O-H pada permukaan katalis karena pengaruh uap air saat preparasi. Oleh karena itu, adanya puncak vibrasi δH_2O mengindikasikan bahwa katalis yang disintesis masih mengandung air yang

menempel selama proses preparasi dilakukan dimana terjadi kontak antara permukaan katalis dengan uap air dari udara (Wojciechowska dan Lomnicki, 1995). Puncak pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} mengalami pergeseran disebabkan oleh pengaruh interaksi gugus OH pada permukaan. Pada spektra IR $\text{Mg}(\text{OH})_2$ muncul puncak tajam pada bilangan gelombang 3704 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya vibrasi O-H terisolasi atau gugus OH *nonbringed*. (Scholz dkk., 2012).



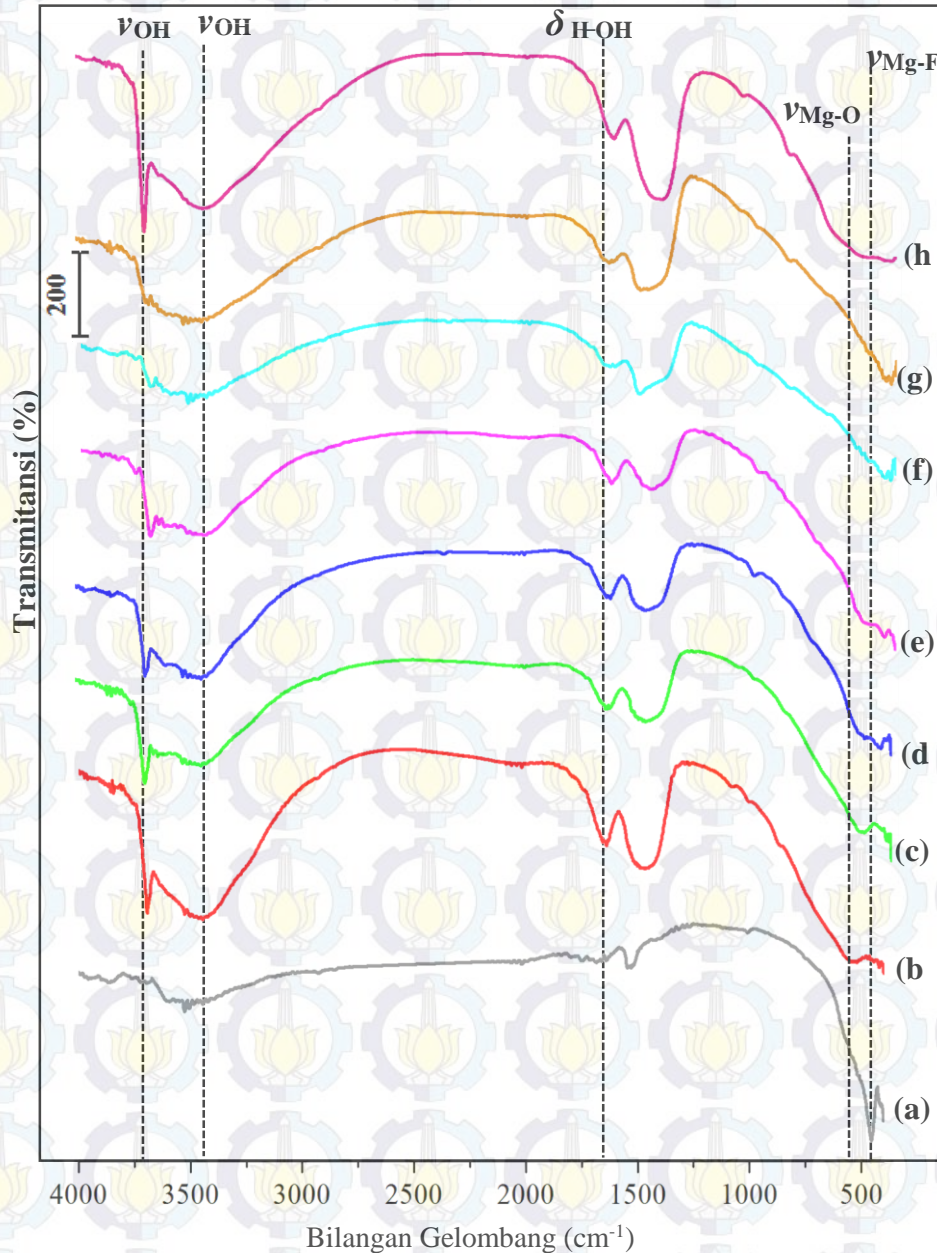
Gambar 4.13 Spektra FT-IR katalis (a) MgF_2 ; katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e) $x=0,075$; (f) $x=0,10$; (g) $x=0,15$; (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Vibrasi ν_{CH} muncul pada bilangan 2990-2750 cm^{-1} akibat pengaruh dari gugus metoksi yang terdapat pada sampel. Hal tersebut diperkuat dengan puncak yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 1080 cm^{-1} yang merupakan vibrasi CO dari gugus metoksi (Acham dkk., 2014; Presscot dkk., 2005). Semakin banyak konsentrasi *doping* yang ditambahkan, maka puncak metoksi semakin menurun. Penurunan intensitas puncak metoksi tersebut dipengaruhi oleh garam asetat yang digunakan sebagai sumber logam Ni dimana asetat mampu memprotonasi gugus metoksi pada magnesium metoksida. Vibrasi Mg-O *stretching* muncul pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} dan vibrasi Mg-F muncul pada bilangan gelombang 460 cm^{-1} (Acham dkk., 2014; Rywak dan Burlitch 1996). Pada spektra IR dari katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan $x = 0,05$ sampai 0,15 terdapat puncak kecil pada bilangan gelombang 660-650 cm^{-1} yang merupakan vibrasi Ni-OH (Nakamoto, 2012).

4.4.2 Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ hasil pengeringan dengan vakum dilanjutkan dengan kalsinasi

Padatan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ yang diperoleh hasil pengeringan vakum kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi suhu 350°C. Setelah padatan tersebut dikarakterisasi strukturnya dengan XRD, kemudian padatan tersebut dianalisis dengan FT-IR untuk mengetahui ikatan yang terbentuk akibat pengaruh kalsinasi. Spektra FT-IR dari katalis MgF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan $x=0,025$; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 disajikan pada Gambar 4.14. Pada spektra IR katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ muncul puncak tajam pada bilangan gelombang sekitar 3700 cm^{-1} yang merupakan vibrasi OH *nonbridged* atau OH terisolasi dari gugus hidroksi (Prescott dkk., 2005). Intensitas puncak tersebut semakin menurun dengan meningkatnya nilai *doping* logam Ni. Menurut Ghotbi (2012), puncak OH terisolasi dari gugus hidroksil mengalami penurunan seiring dengan penambahan nilai *doping* Ni pada katalis Seng hidrosinitrat (ZHN). Oleh karena itu, pada *doping* Ni sebesar 0,15 puncak tajam pada bilangan gelombang 3700 cm^{-1} tidak muncul. Selain itu, intensitas puncak pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} yang merupakan vibrasi dari H-O-H tekuk juga mengalami penurunan. Hal ini disebabkan akibat gugus OH yang terikat secara fisisorpsi lepas akibat kalsinasi. Gugus OH yang

terikat secara fisisorpsi merupakan pengaruh dari molekul air. Menurut Wojciechowska dkk. (2000), gugus OH yang muncul pada bilangan 3700 cm^{-1} dan 1640 cm^{-1} merupakan gugus OH yang berasal dari molekul air yang masih terikat secara chemisorpsi dengan ion magnesium yang membentuk ikatan OH terisolasi.



Gambar 4.14 Spektra FT-IR katalis (a) MgF_2 ; katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e) $x=0,075$; (f) $x=0,10$; (g) $x=0,15$; (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Puncak pada bilangan gelombang 3700 dan 1640 cm^{-1} tidak muncul pada spektra MgF_2 karena jumlah air yang berada pada permukaan MgF_2 sangat sedikit

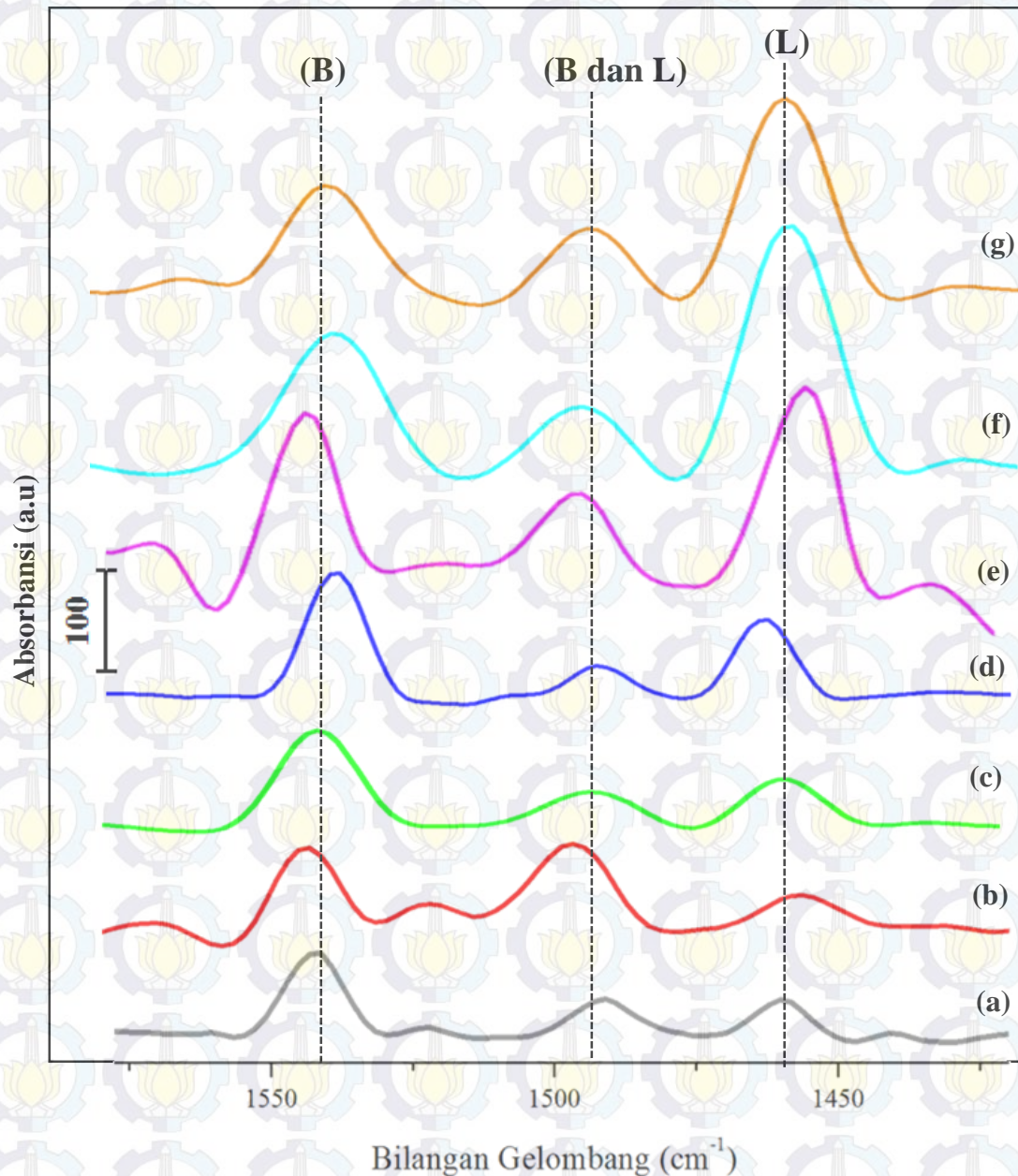
jumlah sehingga pada saat kalsinasi ikatan H-OH secara fisisorpsi menjadi hilang. Selain itu, vibrasi ν_{CH} tidak muncul pada bilangan gelombang 2990-2750 cm^{-1} di seluruh spektra katalis akibat kalsinasi pada suhu yang diperoleh dari hasil analisis TGA, dimana pada suhu tersebut ikatan gugus metoksi mulai lepas. Selain itu, pengaruh *doping* logam Ni yang bersumber dari prekursor asetat menyebabkan gugus metoksi terprotonasi sehingga lepas sebagai *leaving group* berupa CH_3OH . Puncak Mg-F pada bilangan gelombang 400-500 cm^{-1} muncul pada semua spektra IR katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dan MgF_2 . Selain itu, puncak Mg-O muncul pada bilangan gelombang 550-600 cm^{-1} pada spektra IR katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dan MgO .

4.5 Sifat Keasaman Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$

Jenis dan sisi asam pada katalis yang terbentuk dapat mempengaruhi sidat katalitiknya. Sifat keasaman yang diperlukan pada suatu katalis adalah sifat keasaman Brønsted dan Lewis. Sifat keasaman katalis dapat ditentukan melalui metode adsorpsi piridin dan dilanjutkan dengan analisis FTIR. Pada penelitian ini, molekul *probe* yang digunakan adalah piridin yang mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Zhu dkk. (2013). Pemilihan piridin sebagai molekul *probe* karena piridin merupakan basa kuat yang memiliki pasangan elektron bebas sehingga dapat digunakan untuk mendeteksi asam Brønsted dan asam Lewis. Metode adsorpsi piridin-FTIR mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Murthy dkk. (2004) dan Parida dkk. (2001). Padatan katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dikarakterisasi dengan instrumen inframerah pada bilangan gelombang 1400-1600 cm^{-1} . Gambar spektra FTIR piridin dari katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ ditampilkan pada Gambar 4.15.

Sisi asam Lewis pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan $x=0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ dan MgF_2 muncul pada bilangan gelombang 1450-1455 cm^{-1} . Hal tersebut sesuai dengan penelitian Krahl dan Kemnitz (2006) yang menyatakan bahwa sisi asam Lewis muncul pada daerah bilangan gelombang 1450-1455 cm^{-1} . Sisi asam Brønsted ditunjukkan pada puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1540-1545 cm^{-1} yang sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Murthy dkk. (2004) dan Acham dkk. 2014. Sisi asam Brønsted dan asam Lewis muncul pada bilangan

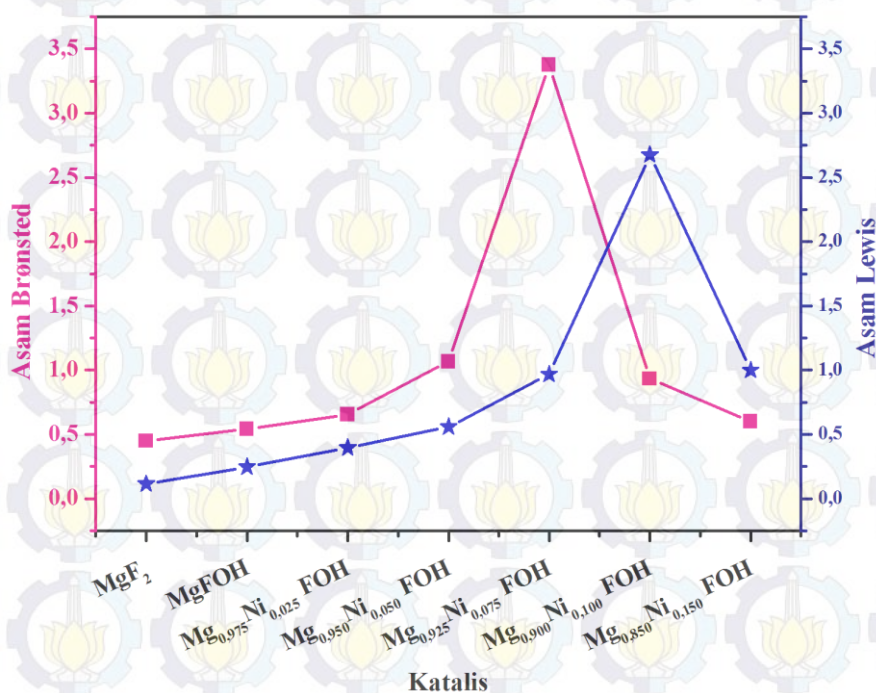
gelombang 1490-1510 cm^{-1} seperti yang telah dilaporkan oleh Akçay (2005) dan Zhu dkk. (2013).



Gambar 4.15 Spektre FT-IR katalis (a) MgF_2 ; katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e) $x=0,075$; (f) $x=0,10$; (g) $x=0,15$

Besarnya sisi asam Lewis dan Brønsted dapat ditentukan secara semi kuantitatif melalui integrasi luasan dari spektra FT-IR. Profil hasil integrasi katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ dengan luasan spektra FT-IR ditunjukkan pada Gambar 4.16 Sisi asam Brønsted pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ yang memiliki nilai terbesar adalah

katalis $Mg_{0,925}Ni_{0,075}FOH$ sedangkan sisi asam Lewis paada katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ yang memiliki nilai terbesar adalah $Mg_{0,90}Ni_{0,10}FOH$. Urutan sifat keasaman Lewis yaitu $Mg_{0,90}Ni_{0,10}FOH > Mg_{0,85}Ni_{0,15}FOH > Mg_{0,925}Ni_{0,075}FOH > Mg_{0,95}Ni_{0,05}FOH > Mg_{0,975}Ni_{0,025}FOH > MgFOH > MgF_2$ dan urutan sifat keasamaan Brønsted adalah $Mg_{0,925}Ni_{0,075}FOH > Mg_{0,95}Ni_{0,05}FOH > Mg_{0,90}Ni_{0,10}FOH$. $Mg_{0,975}Ni_{0,025}FOH > Mg_{0,85}Ni_{0,15}FOH > MgFOH > MgF_2$.



Gambar 4.16 Profil keasaman katalis MgF_2 dan $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

Keasaman Brønsted pada Gambar 4.16 mengalami peningkatan hingga penambahan *doping* Ni sebesar 0,075 mol. Akan tetapi, pada saat penambahan Ni 0,10 dan 0,15 mol keasamaan Brønsted mengalami penurunan. Hal tersebut dikarenakan jumlah Ni yang ditambahkan semakin banyak. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Iradatullah (2015) bahwa *doping* Ni mempengaruhi keasaman Brønsted. Selain itu, keasaman Lewis juga cenderung mengalami kenaikan seiring dengan penambahan *doping* Ni, hal tersebut didukung dengan penelitian yang telah dilakukan Kemnitz dkk. (2002) bahwa semakin bertambahnya *doping* Fe ke dalam katalis MgF_2 dapat meningkatkan sifat keasaman Lewis.

4.6 Penentuan Luas Permukaan Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

Luas permukaan dapat didefinisikan sebagai luas permukaan suatu padatan per satuan massa material (Jankowska, 1991). Pengukuran luas permukaan katalis dilakukan dengan metode adsorpsi gas N_2 yang sesuai dengan model isoterm BET (Brunauer-Emmett-Teller). Isoterm adsorpsi-desorpsi merupakan plot dari volume gas N_2 (V_m) pada keadaan STP yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada permukaan katalis terhadap tekanan relatif gas pada P/P_0 yang diukur pada temperatur konstan. Adsorbat berupa gas nitrogen yang menutup permukaan katalis dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan katalis (Leofanti dkk., 1998).

Pada penelitian ini, katalis MgF_2 , $Mg(OH)_2$ dan $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan nilai $x=0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ diukur luas permukaannya (S_{BET}) dengan metode adsorpsi gas nitrogen. Luas permukaan terhadap katalis ditampilkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Luas Permukaan (S_{BET}) Katalis MgF_2 , $MgFOH$ dan $Mg(OH)_2$

Katalis	Luas permukaan (m^2/g)
MgF_2	40,231
$MgFOH$	92,488
$Mg(OH)_2$	132,130

Nilai luas permukaan pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa katalis $Mg(OH)_2$ memiliki luas permukaan paling besar yaitu $132,130 m^2/g$ diikuti dengan katalis $MgFOH$ dan MgF_2 yang memiliki luas permukaan masing-masing sebesar $92,488 m^2/g$ dan $40,231 m^2/g$. Hal ini disebabkan karena kandungan fluor pada MgF_2 lebih besar dibandingkan $MgFOH$ dan $Mg(OH)_2$ yang sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Scholz dkk. (2012). Oleh karena itu, katalis $Mg(OH)_2$ memiliki luas permukaan yang besar apabila dibandingkan MgF_2 dan $MgFOH$ yang masih terdapat kandungan fluor. Menurut Acham dkk. (2014) kandungan fluor yang tinggi menyebabkan luas permukaan katalis *doping* palladium pada magnesium fluorida

terhidroksilasi mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya konsentrasi HF yang ditambahkan semakin tinggi.

Menurut Kemnitz dkk. (2002), *doping* logam ke dalam suatu katalis dapat mempengaruhi luas permukaan. Pada penelitian ini, katalis *doping* $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dilakukan dengan variasi mol *doping* Ni sebesar 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15. Luas permukaan katalis yang diukur dengan metode adsorpsi N_2 ditampilkan pada Tabel 4.3. Nilai S_{BET} pada tabel tersebut menunjukkan bahwa luas permukaan katalis *doping* $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ semakin meningkat dengan nilai x yang semakin besar sampai $x=0,1$. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Wuttke dkk. (2007) bahwa penggunaan prekursor asetat dalam sintesis MgF_2 menyebabkan luas permukaan menjadi lebih besar. Selain itu Murthy dkk. (2004) meneliti bahwa penggunaan kromium asetat sebagai sumber krom pada katalis *doping* krom dalam MgF_2 juga mempengaruhi luas permukaan katalis.

Tabel 4.3 Luas Permukaan (S_{BET}) Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

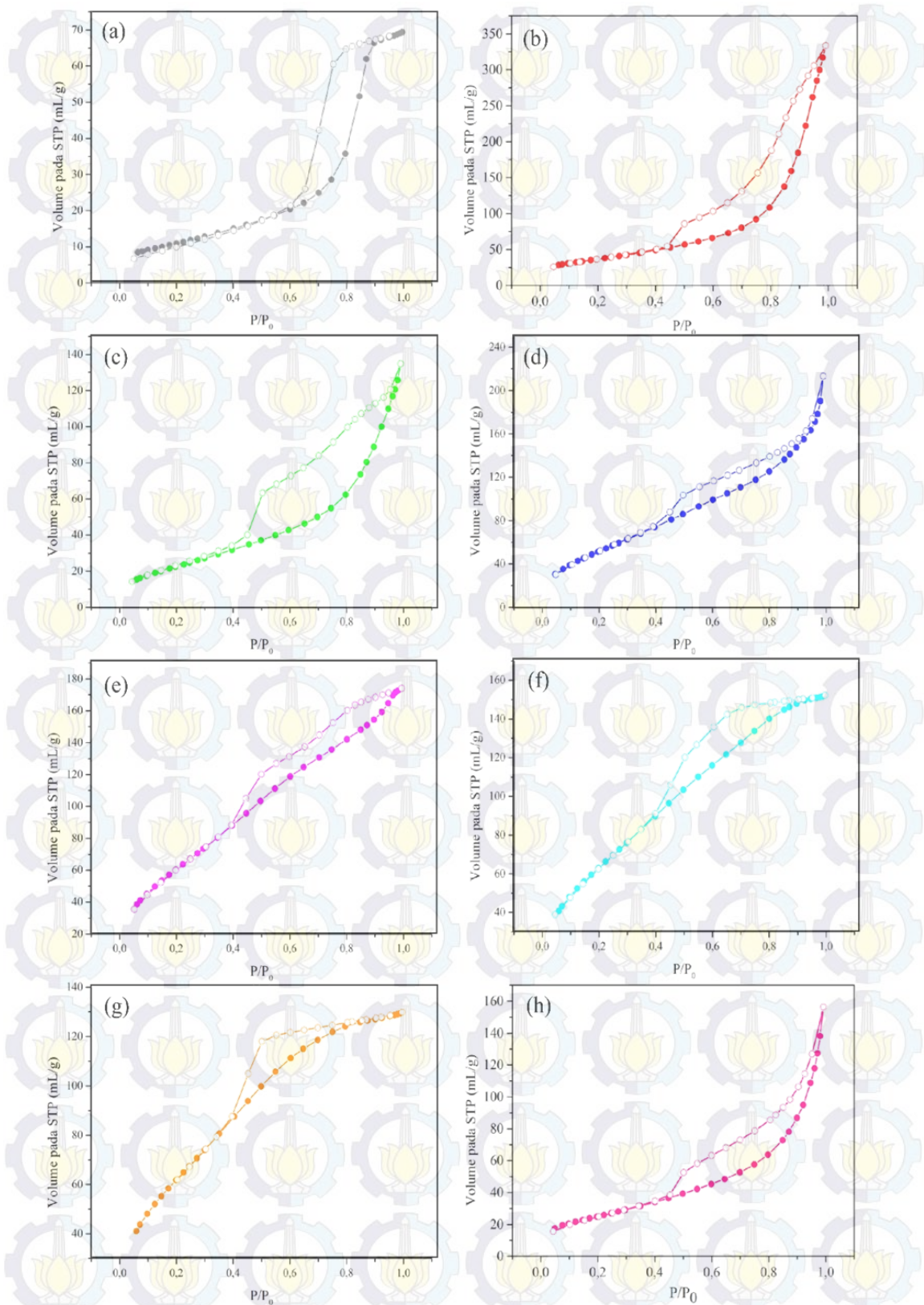
Katalis	Luas permukaan (m^2/g)
MgFOH	92,488
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}FOH$	87,782
$Mg_{0,95}Ni_{0,05}FOH$	205,701
$Mg_{0,925}Ni_{0,075}FOH$	245,251
$Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$	249,981
$Mg_{0,85}Ni_{0,15}FOH$	240,491

Akan tetapi luas permukaan mengalami penurunan pada nilai x sebesar 0,15. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Devi (2011) yang telah melakukan sintesis katalis *doping* Ni dalam MgF_2 dimana pada penambahan mol Ni sebesar 0,15 mol luas permukaan katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ mengalami penurunan.

Selain diperoleh luas permukaan, metode adsorpsi N_2 juga menghasilkan kurva isoterm adsorpsi-desorpsi masing-masing katalis, hasil tersebut disajikan pada Gambar 4.17. Berdasarkan klasifikasi IUPAC (*International Union in Pure and*

Applied Chemistry), semua katalis pada Gambar 4.16 bahwa semua katalis memiliki isoterm tipe IV yang merupakan tipe isoterm untuk mesopori. Pada Gambar 4.16 terlihat bahwa pada saat $P/P_0 = 0$, volume N_2 yang teradsorpsi juga nol. Hal ini menunjukkan bahwa belum terjadi adsorpsi pada daerah monolayer. Adsorpsi gas pada daerah monolayer dimulai saat $P/P_0 \approx 0,1$ dan adsorpsi gas pada daerah multilayer mulai terjadi pada saat $P/P_0 \approx 0,4$ yang ditunjukkan oleh volume gas N_2 yang teradsorpsi semakin naik pada kurva isoterm katalis $Mg(OH)_2$ dan $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan nilai $x=0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$. Akan tetapi, katalis MgF_2 adsorpsi multilayer mulai terjadi pada saat $P/P_0 \approx 0,6$ yang ditunjukkan oleh volume gas N_2 yang teradsorpsi mengalami kenaikan. Kemudian, volume gas N_2 yang semakin naik pada $P/P_0 \approx 0,6$ menunjukkan adanya interaksi antar molekul-molekul gas yang teradsorpsi dengan dinding pori katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan $x=0,075; 0,10$ dan $0,15$. Pada $P/P_0 \approx 0,8$ volume gas N_2 semakin meningkat yang menunjukkan adanya interaksi antar molekul-molekul gas yang teradsorpsi dengan dinding pori katalis MgF_2 , $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan $x=0; 0,025$ dan $0,05$ serta $Mg(OH)_2$. Oleh karena itu, pada saat $P/P_0 \approx 0,9$ semakin meningkat dan menyebabkan pori-pori permukaan katalis semakin tertutup penuh oleh gas N_2 . Pada saat $P/P_0 = 0,99$ desorpsi mulai terjadi. Terjadinya desorpsi terlihat saat P/P_0 diturunkan sehingga terbentuk *loop* histerisis. Terbentuknya *loop* histerisis akibat perbedaan jumlah N_2 yang teradsorpsi dan terdesorpsi karena terjadi kondensasi kapiler (Leofanti dkk., 1998).

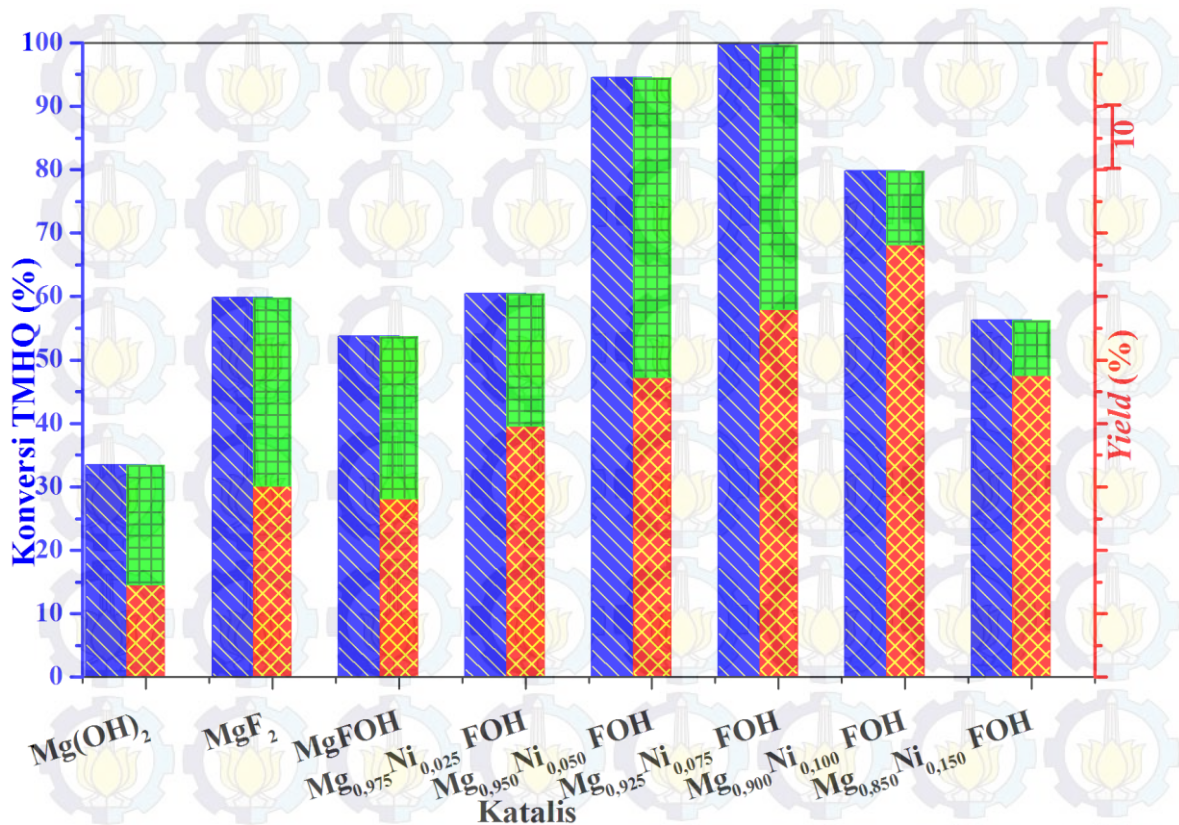
Katalis katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan nilai $x=0; 0,025; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ memiliki *loop* histerisis tipe H2 yang mengindikasikan jenis pori dengan mulut yang rapat seperti botol tinta. Hal ini didukung dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Telleria dkk. (2013), katalis MgF_2 terhidroksilasi memiliki jenis *loop* histerisis tipe H2. Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan nilai $x=0,05$ dan $Mg(OH)_2$ memiliki *loop* histerisis tipe H3 yang mengindikasikan pori berbentuk celah, sedangkan katalis MgF_2 memiliki *loop* histerisis tipe H1 dimana tipe tersebut mengindikasikan jenis pori silinder dengan leher yang sempit, hal tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Wojciechowska dkk. tahun 2000 yang menjelaskan bahwa katalis MgF_2 memiliki jenis *loop* histerisis tipe H1.



Gambar 4.17 Kurva isoterm adsorpsi (-●-) dan desorpsi (-○-) (a) MgF_2 ; katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ (b) $x=0$; (c) $x=0,025$; (d) $x=0,05$; (e) $x=0,075$; (f) $x=0,10$; (g) $x=0,15$; (h) $Mg(OH)_2$

4.7 Uji Katalisis dalam Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol

Aktivitas katalis dapat diketahui melalui pengujian pada suatu reaksi tertentu. Pada penelitian ini, katalis MgF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ diuji aktivitasnya melalui reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Menurut Wuttke dkk., (2010) reaksi antara TMHQ dan isofitol mengikuti mekanisme reaksi alkilasi *Friedl-Craft* dimana sifat keasaman katalis dibutuhkan. Pada penelitian ini, perbandingan TMHQ dan isofitol adalah 1:1 yang direaksikan dalam pelarut metanol sesuai dengan yang telah dilakukan Setyawati (2010). Pemilihan metanol sebagai pelarut karena metanol dapat melarutkan TMHQ (Rüdiger dkk., 2009). TMHQ diaktivasi terlebih dahulu sebelum ditambahkan isofitol supaya TMHQ lebih mudah bereaksi dan menghasilkan produk lebih banyak (Candu dkk., 2011). Penambahan isofitol secara bertahap dilakukan dalam selang waktu 30 menit yang diikuti dengan pemanasan serta pengadukan dalam sistem refluks selama 3 jam. Produk yang dihasilkan berupa cairan berwarna kuning dan kemudian ditentukan konsentrasinya dengan HPLC detektor UV pada panjang gelombang maksimum 284 nm yang sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Wardhani (2013). Kromatogram HPLC ditampilkan pada Lampiran C. Luas area di bawah puncak digunakan untuk perhitungan persentase konversi reaktan, *yield* produk dan selektivitas produk yang sesuai dengan Persamaan 3.1, 3.2, 3.3. Hasil perhitungan berupa persentase konversi dan *yield* produk disajikan dalam bentuk diagram batang pada Gambar 4.18. Konversi merupakan kemampuan katalis untuk menguraikan reaktan menjadi produk tertentu. Apabila kondisi reaksi seperti suhu, waktu dan jumlah reaktan dalam jumlah yang sama, maka konversi katalis dapat dianalogkan dengan aktivitas katalis. Urutan konversi TMHQ berdasarkan Gambar 4.18 yaitu $\text{Mg}_{0,925}\text{Ni}_{0,075}\text{FOH} > \text{Mg}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}\text{FOH} > \text{Mg}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{FOH}$. $\text{Mg}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{FOH} > \text{Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{FOH} > \text{MgF}_2 > \text{MgFOH} > \text{Mg}(\text{OH})_2 >$ tanpa katalis. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa jumlah *doping* Ni ke dalam katalis MgFOH tidak terlalu berpengaruh pada aktivitas. Hal serupa juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Murthy dkk. (2004) bahwa jumlah mol *doping* Ga ke dalam katalis MgF_2 tidak mempengaruhi aktivitas katalitik pada reaksi dismutasi CCl_2F_2

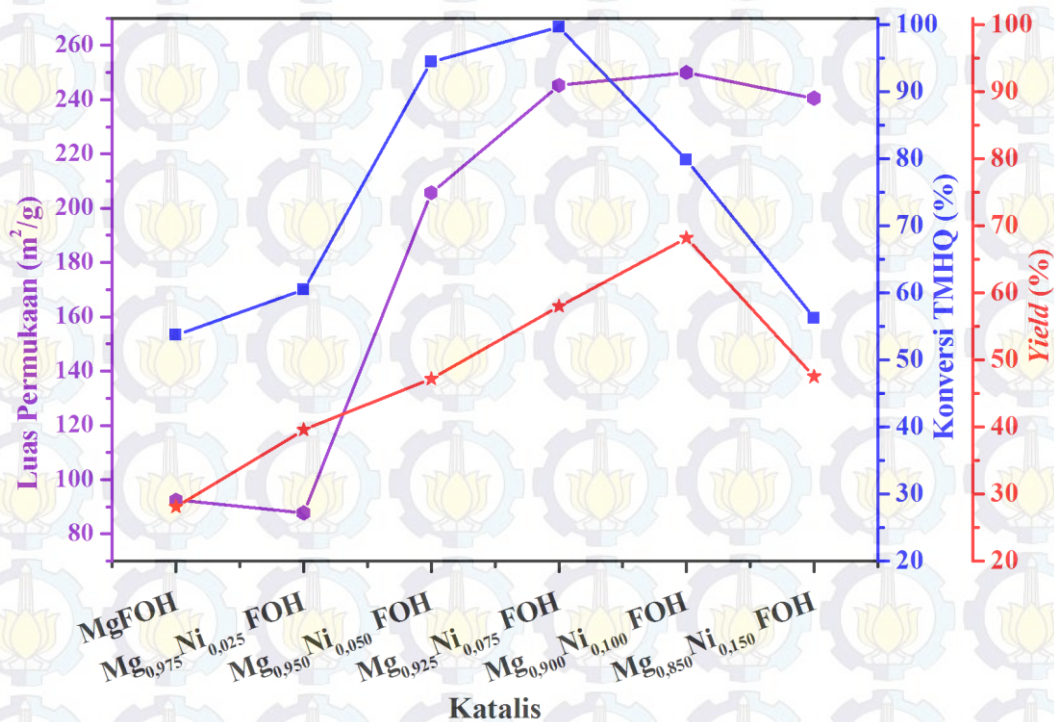


Gambar 4.18 Persentase Konversi TMHQ (■), *yield* Benzofuran (■) dan produk lain (■)

Menurut Bonrath dkk. (2007) bahwa reaksi antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol menghasilkan dua produk berupa α -tokoferol dan benzofuran. Akan tetapi, pada penelitian ini produk yang dihasilkan hanya benzofuran. *Yield* benzofuran mengalami kenaikan apabila katalis MgFOH di-*doping* dengan logam Ni. *Yield* benzofuran paling besar dihasilkan oleh katalis Mg_{0.90}Ni_{0.10}FOH dan Mg_{0.925}Ni_{0.075}FOH. Katalis Mg_{0.90}Ni_{0.10}FOH dan Mg_{0.925}Ni_{0.075}FOH menghasilkan *yield* benzofuran masing-masing sebesar 68,13 dan 57,5%. Akan tetapi, katalis Mg_{0.925}Ni_{0.075}FOH menghasilkan *yield* produk samping yang lain sebesar 41,88%. Apabila dibandingkan antara katalis Mg_{0.925}Ni_{0.075}FOH dan katalis Mg_{0.90}Ni_{0.10}FOH, produk samping yang dihasilkan oleh katalis Mg_{0.90}Ni_{0.10}FOH lebih sedikit yaitu sebesar 15%. Oleh karena itu, katalis yang paling efektif dalam reaksi antara TMHQ dan isofitol adalah katalis MgFOH dengan *doping* Ni sebesar 0,1 mol. Urutan *yield* benzofuran yang diperoleh yaitu Mg_{0.90}Ni_{0.10}FOH > Mg_{0.925}Ni_{0.075}FOH > Mg_{0.85}Ni_{0.15}FOH > Mg_{0.95}Ni_{0.05}FOH > Mg_{0.975}Ni_{0.025}FOH > MgFOH > MgF₂ > Mg(OH)₂ > tanpa katalis. Berdasarkan urutan diatas, *yield*

benzofuran cenderung mengalami kenaikan hingga jumlah mol Ni yang ditambahkan ke dalam katalis MgFOH sebesar 0,1 mol dan mengalami penurunan saat penambahan jumlah mol Ni sebesar 0,15 mol. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Wuttke dkk. (2012) yang menggunakan katalis *doping* Sn dalam MgFOH pada reaksi sakarifikasi selulosa dimana pada penambahan mol Sn dari 0,01 hingga 0,1 mol, *yield* glukosa mengalami peningkatan, akan tetapi pada saat penambahan mol Sn sebesar 0,15 mol, *yield* glukosa mengalami penurunan sebesar 2%.

Sifat fisikokimia pada katalis yang meliputi luas permukaan dan sifat keasaman dikaitkan dengan persentase konversi dan *yield*. Hubungan antara luas permukaan katalis terhadap konversi dan *yield* disajikan pada Gambar 4.19.

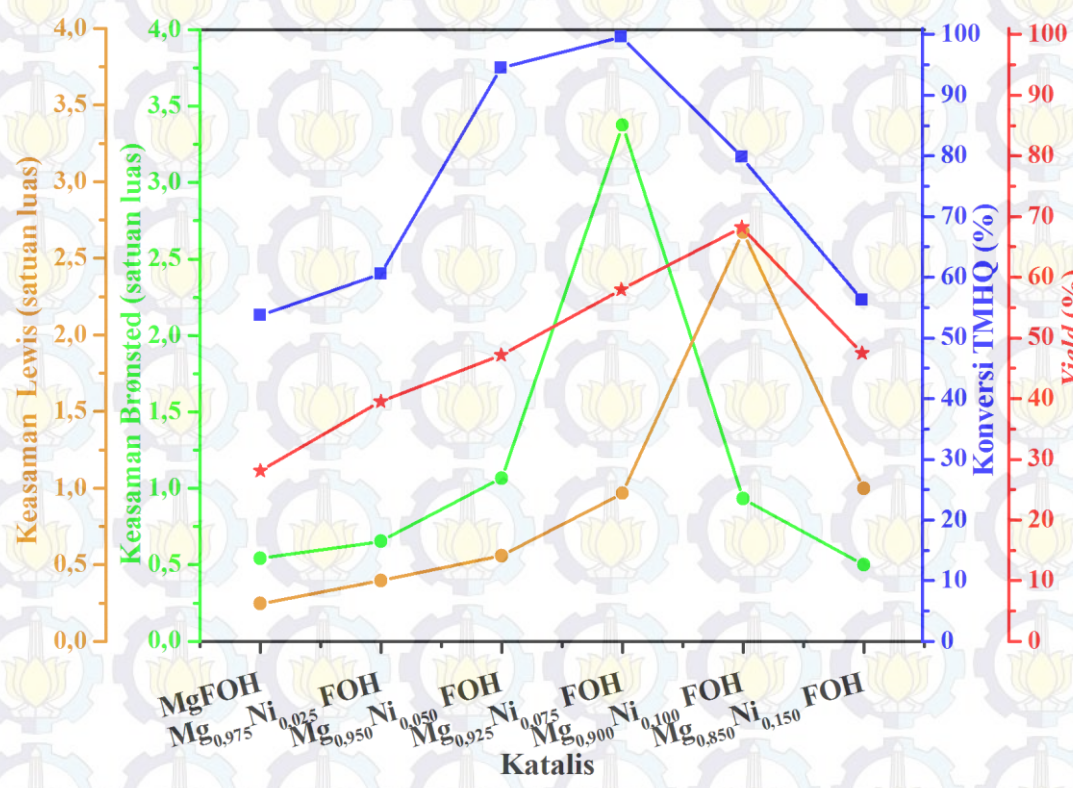


Gambar 4.19 Hubungan antara Luas Permukaan terhadap Konversi dan *Yield* Benzofuran pada katalis Mg_{1-x}Ni_xFOH

Semakin besar luas permukaan katalis Mg_{1-x}Ni_xFOH maka *yield* benzofuran juga semakin meningkat. Hubungan *yield* produk terhadap luas permukaan adalah berbanding lurus sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Hipólito dkk. (2014) bahwa seiring dengan bertambahnya luas permukaan dari katalis *doping*

kalium pada natrium titanat *nanotube* menyebabkan *yield* metil ester semakin bertambah, sedangkan konversi katalis terhadap luas permukaan tidak berhubungan sehingga dapat dikatakan bahwa aktivitas katalis tidak dipengaruhi oleh luas permukaan katalis. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Kemnitz dkk. (2002) bahwa luas permukaan tidak mempengaruhi aktivitas katalis.

Sifat fisikokimia seperti sifat keasaman katalis yang meliputi keasaman Brønsted dan Lewis dihubungkan dengan konversi dan *yield* benzofuran yang disajikan pada Gambar 4.20.

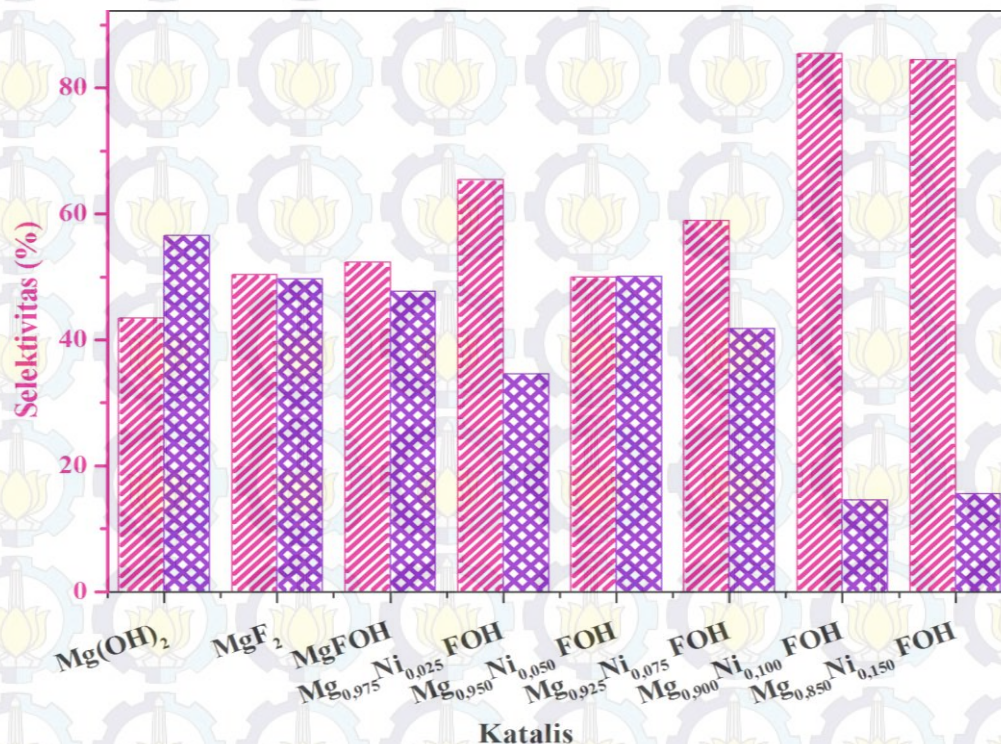


Gambar 4.20 Hubungan antara Sifat Keasaman terhadap Konversi dan *Yield* Benzofuran pada katalis Mg_{1-x}Ni_xFOH

Pada Gambar 4.20 terlihat bahwa sifat kesamaan mempengaruhi konversi dan *yield* benzofuran. Sifat asam Brønsted mempengaruhi konversi dan sifat asam Lewis mempengaruhi *yield* benzofuran. Keasaman Brønsted mempengaruhi aktivitas katalis sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Sartika (2013) bahwa aktivitas katalis Mg_{1-x}Ni_xF₂ pada reaksi sintesis metil ester dipengaruhi oleh keasaman Brønsted. Keasaman Lewis dapat mempengaruhi *yield* benzofuran telah

diteliti oleh Kukubo dkk. (2010) dimana katalis BF_3 yang memiliki sifat keasaman Lewis mempengaruhi *yield* benzofuran.

Pembahasan mengenai selektivitas katalis terhadap produk yang dihasilkan disajikan dalam diagram batang seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.21.

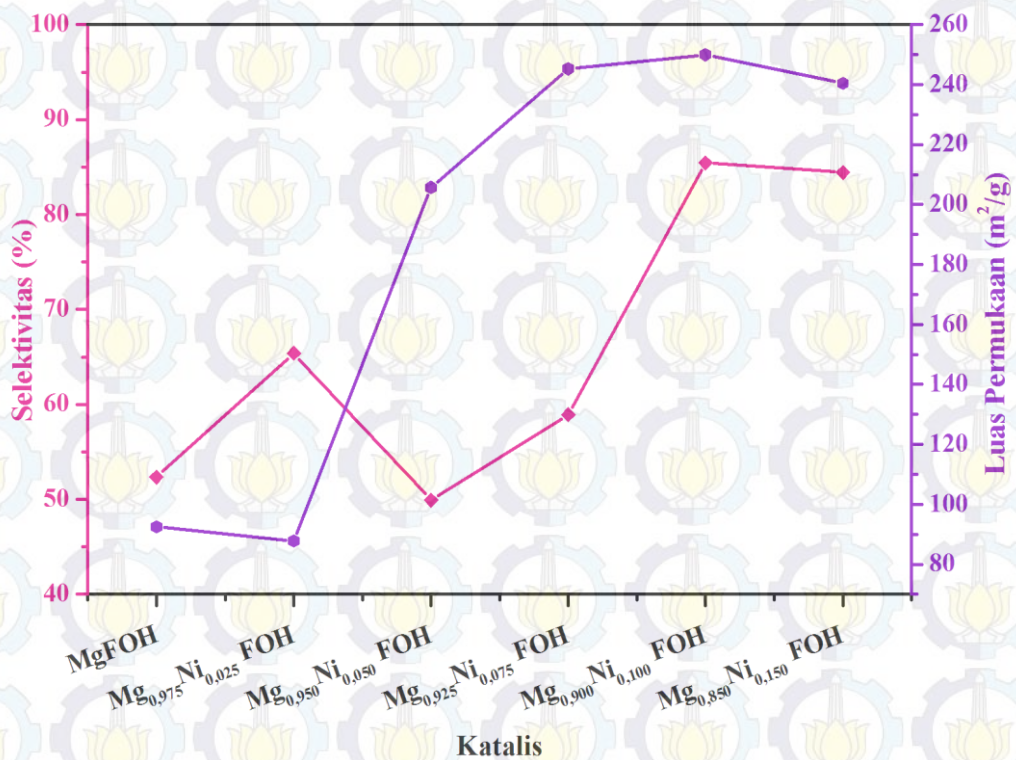


Gambar 4.21 Persentase Selektivitas Benzofuran (▨) dan produk lain (▩)

Selektivitas katalis terhadap produk benzofuran tidak berpengaruh pada bertambahnya jumlah *doping*, akan tetapi setelah mencapai jumlah *doping* maksimum selektivitas mengalami penurunan. Hal serupa terjadi pada katalis *doping* Sn pada katalis MgF_2 terhidroksilasi bahwa saat jumlah mol Sn sebesar 0,15 mol selektivitas produk mengalami penurunan (Wuttke dkk., 2012). urutan kenaikan selektivitas terhadap produk benzofuran yang dihasilkan yaitu $\text{Mg}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{FOH} > \text{Mg}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{FOH} > \text{Mg}_{0.975}\text{Ni}_{0.025}\text{FOH} > \text{Mg}_{0.925}\text{Ni}_{0.075}\text{FOH} > \text{Mg}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{FOH} > \text{MgFOH} > \text{MgF}_2 > \text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{tanpa katalis}$. Selektivitas produk benzofuran paling besar yaitu katalis $\text{Mg}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{FOH}$ dengan persentase produk sebesar 85,43%. Katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dan MgF_2 menghasilkan produk samping lebih banyak dibandingkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{FOH}$ yang menghasilkan produk samping lebih sedikit dan benzofuran lebih banyak. Menurut Prasetyoko dkk.,

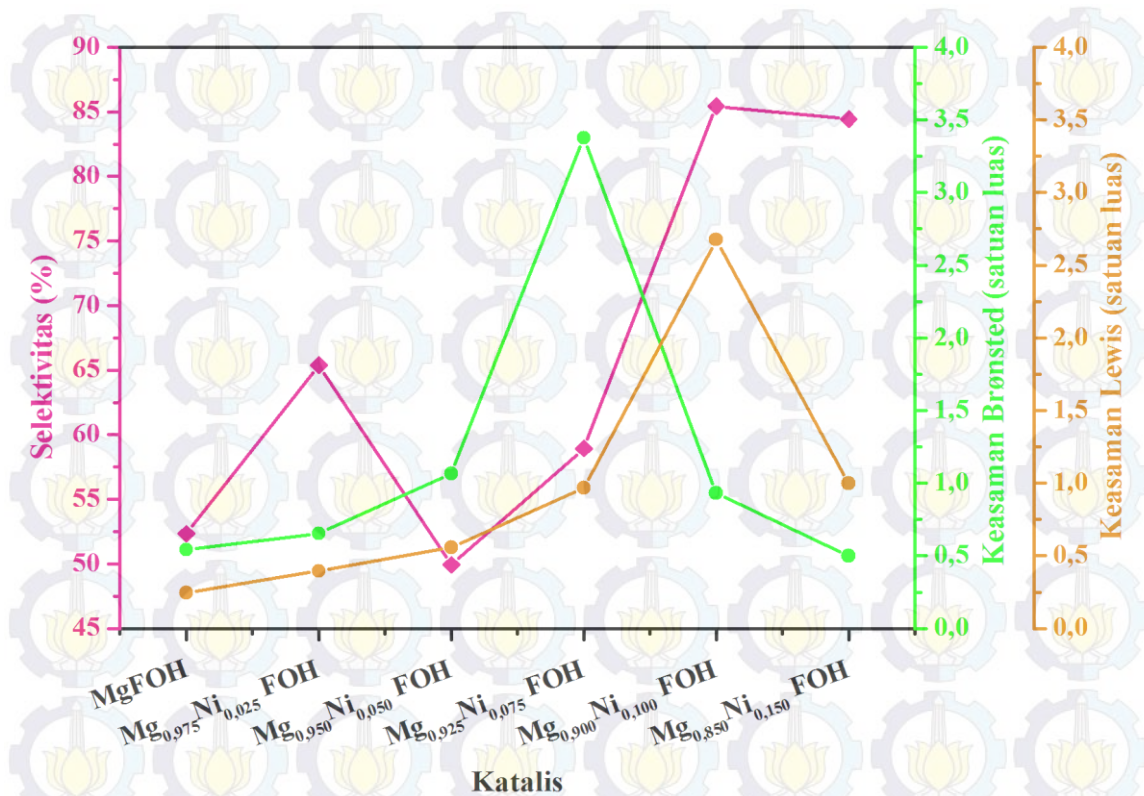
(2016), katalis yang memiliki ukuran pori yang besar menghasilkan produk samping yang lebih banyak.

Selektivitas katalis terhadap produk benzofuran dihubungkan dengan sifat fisikokimia dari katalis seperti luas permukaan dan sifat keasaman. Hubungan antara selektivitas dan luas permukaan ditampilkan pada Gambar 4.22. Luas permukaan paling besar dan selektivitas produk benzofuran dimiliki oleh katalis $Mg_{0,90}Ni_{0,10}FOH$. Luas permukaan memiliki hubungan dengan selektivitas produk benzofuran. Menurut Duma dkk. (2004) luas permukaan $NiO-Fe_2O_3$ mempengaruhi selektivitas terhadap produk fenol dan benzena pada reaksi oksidasi asam benzoat.



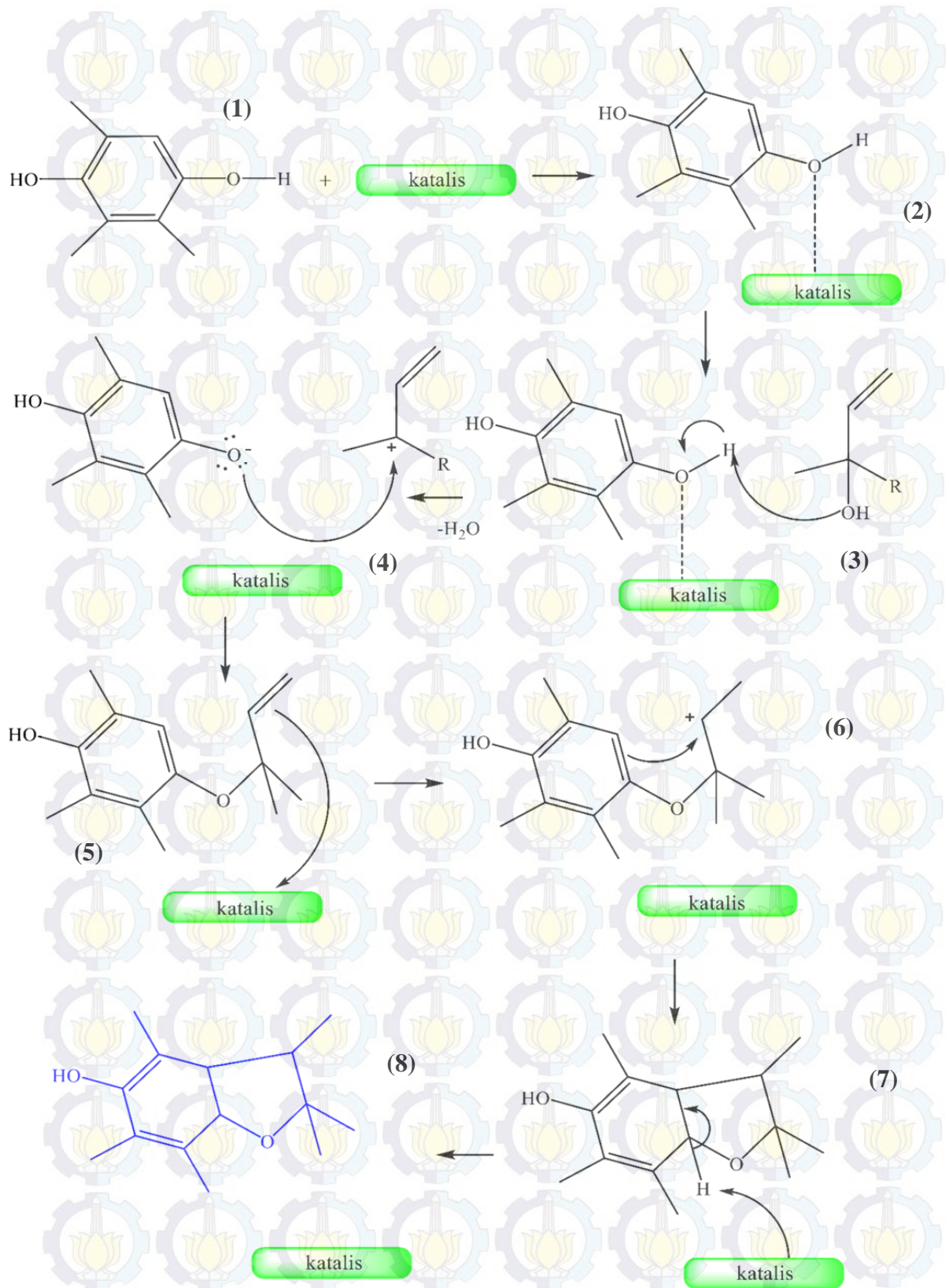
Gambar 4.22 Hubungan antara Luas Permukaan terhadap Selektivitas Benzofuran pada katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

Selain itu, keasamaan katalis juga dihubungkan dengan selektivitas katalis produk benzofuran yang disajikan Gambar 4.23. Berdasarkan Gambar 4.23 terlihat bahwa sifat keasaman yang mempengaruhi selektivitas produk benzofuran adalah sifat keasaman Lewis. Seperti penelitian yang telah dilakukan oleh Firdausi (2013) bahwa katalis 10%NiO/MgF₂ memiliki keasamaan Lewis yang tinggi sehingga mempengaruhi selektivitas produk reaksi.



Gambar 4.23 Hubungan antara Sifat Keasaman terhadap Selektivitas Benzofuran pada katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

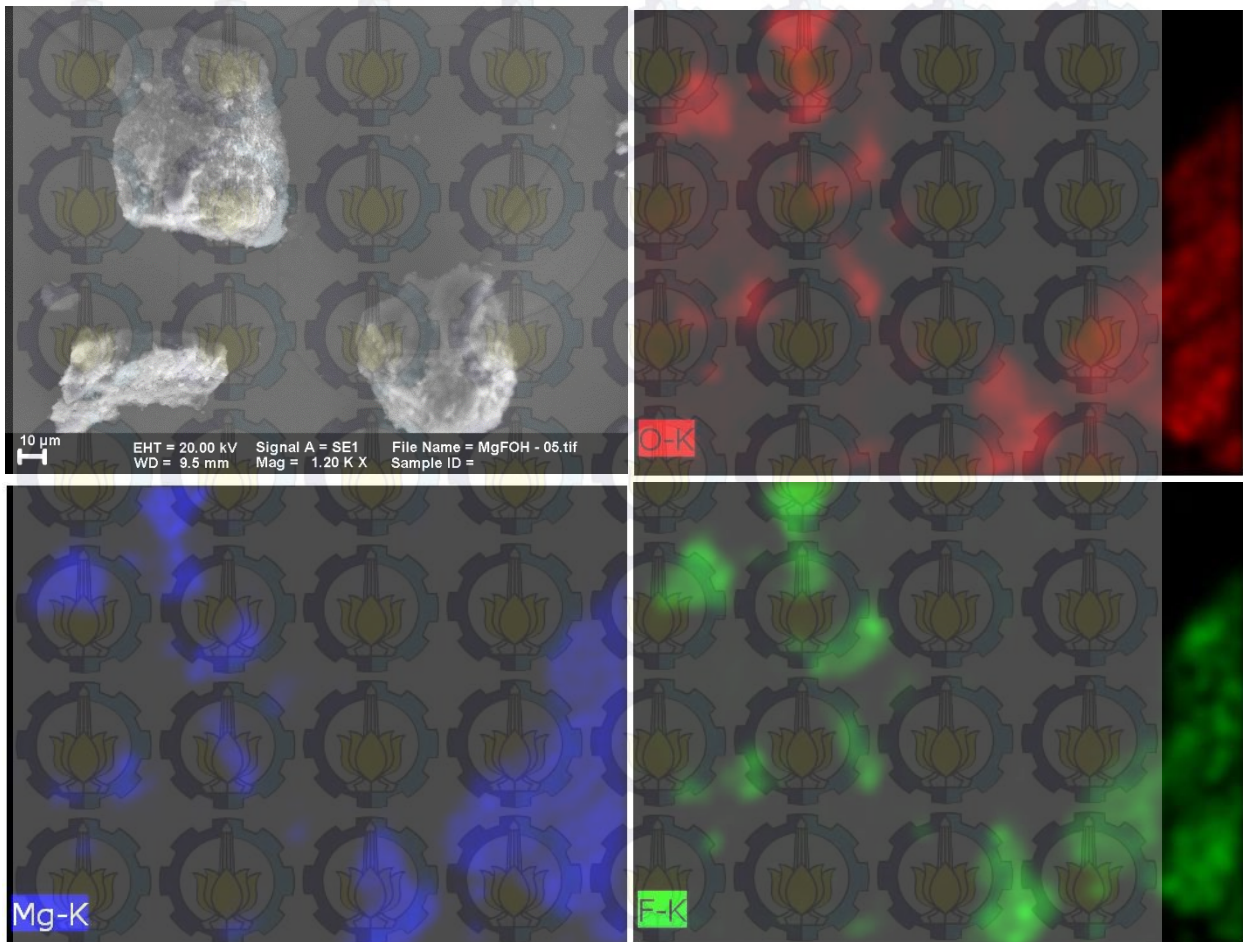
Berdasarkan hasil yang diperoleh dapat diprediksi mekanisme reaksi antara TMHQ dan isofitol menggunakan katalis yang sudah diamati. Prediksi mekanisme lengkap ditampilkan pada Gambar 4.24. Pada tahap (1), reaksi antara TMHQ dan isofitol diawali dengan aktivasi TMHQ dengan katalis. Pada tahap (2) oksigen pada TMHQ membentuk ikatan dengan permukaan katalis sehingga ikatan tersebut menjadi tidak stabil. Tahap selanjutnya (3) terjadi penyerangan atom H dari katalis pada TMHQ dan membentuk karbokation fitil serta melepaskan air. Atom O pada TMHQ yang bermuatan negatif kemudian menyerang karbokation tersier membentuk intermediet alil eter (tahap (4)). Pada tahap (5), ikatan π yang masih terdapat dalam struktur senyawa berinteraksi dengan sisi asam Bronsted membentuk karbokation sekunder. Karbokation sekunder tersebut berinteraksi dengan ikatan phi dari cincin TMHQ melalui mekanisme reaksi *Friedl-Craft* (tahap (6) dan atom H pada cincin TMHQ mengalami eliminasi (tahap 7). Tahap (8) membentuk benzofuran melalui difusi.



Gambar 4.24 Prediksi Mekanisme Reaksi antara Trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan Isofital dengan katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

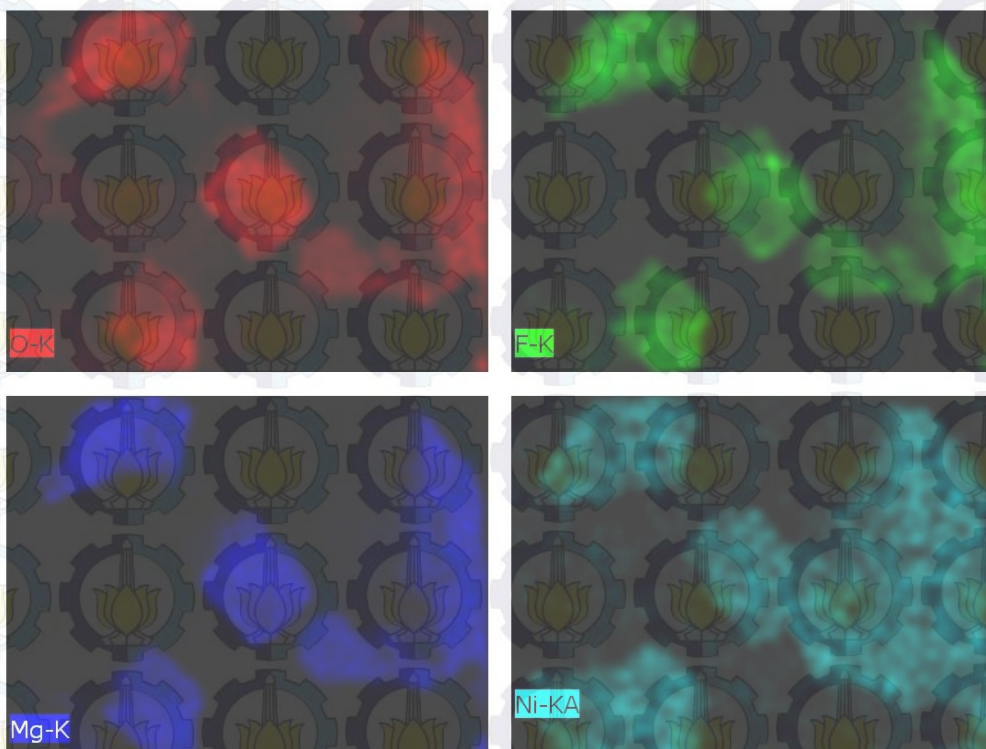
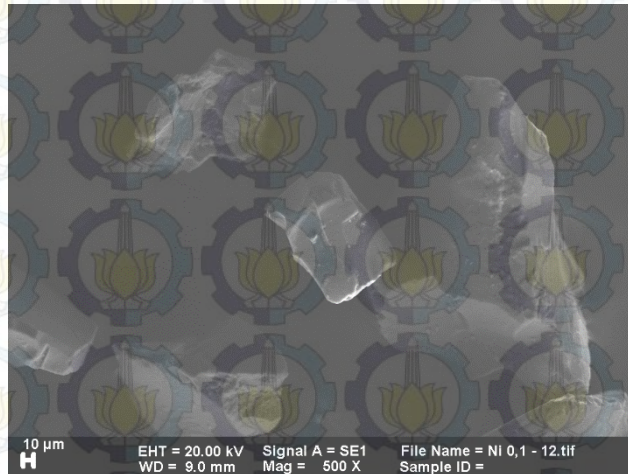
4.8 Distribusi Unsur-Unsur pada Permukaan MgFOH dan Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH

Distribusi dan *mapping* unsur unsur yang tersebar pada permukaan katalis MgFOH dan katalis *doping* Mg_{1-x}Ni_xFOH diamati dengan SEM-EDX. Sampel yang dianalisis dengan SEM-EDX hanya katalis MgFOH dan katalis Mg_{1-x}Ni_xFOH dengan penambahan mol Ni sebesar 0,1 mol. Katalis Mg_{0,90}Ni_{0,10}FOH merupakan katalis paling optimum dengan *yield* benzofuran paling besar dibandingkan katalis yang lainnya. Keseluruhan hasil yang diperoleh dari analisis SEM-EDX untuk permukaan katalis MgFOH dan sebaran unsur-unsur yang terkandung dalam katalis MgFOH ditampilkan pada Gambar 4.25



Gambar 4.25 Mikrograf SEM katalis MgFOH dan *Mapping* Unsur Unsur Oksigen (O), Magnesium (Mg) dan Fluor pada katalis MgFOH

Informasi yang diperoleh bahwa hasil *mapping* menunjukkan bahwa katalis MgFOH memiliki permukaan terdiri dari unsur Mg,F dan O dengan bentuk tidak teratur. Seperti halnya pada katalis MgFOH, katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ juga diamati permukaan katalis dan sebaran unsur-unsurnya. Hasil yang diperoleh dari analisis SEM-EDX untuk permukaan katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ dan sebaran unsur-unsur yang terkandung dalam katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ ditampilkan pada Gambar 4.26



Gambar 4.26 Mikrograf SEM katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ dan *Mapping* Unsur Unsur Oksigen (O), Magnesium (Mg), Fluor(F) dan Nikel (Ni) pada katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ memiliki bentuk yang tidak teratur seperti $MgFOH$. Akan tetapi, permukaan katalis $Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH$ lebih halus dibandingkan permukaan katalis $MgFOH$. Mapping unsur nikel ditampilkan dengan warna biru muda. Hasil mapping menunjukkan bahwa unsur nikel dalam katalis $MgFOH$ menempati ruang tertentu secara merata. Hal ini menunjukkan bahwa *doping* nikel ke dalam katalis $MgFOH$ berhasil dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Acham, V. R., Biradar, A. V., Dongare, M. K., Kemnitz, E. dan Umbarkar, S. B. (2014), "Palladium Nanoparticles Supported on Magnesium Hydroxide Fluorides: A Selective Catalyst for Olefin Hydrogenation", *Chem Cat Chem*, Vol. 6, hal 3182–3191
- Adamson, A. W dan Gast A. P. (1997), *Physical Chemistry of Surfaces.*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Akçay, M. (2005), "The Surface Acidity and Characterization of Femontmorillonite Probed by in Situ FT-IR Spectroscopy of Adsorbed Pyridine", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 294, hal. 156–160
- Al-Rasoul, K. T., Abbas, N. K., dan Shanan, Z. J. (2013), "Structural and optical characterization of Cu and Ni doped ZnS nanoparticles". *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol 8, hal. 5594-5604.
- Ali M. B., Barka-Bouaifel F., Sieber B., Elhouichet H., Addad A., Boussekey L., Férid M. dan Boukherroub R. (2016), Preparation and characterization of Ni-doped ZnO–SnO₂ nanocomposites: Application in photocatalysis. *Superlattices and Microstructures* Vol. 91, hal. 225 – 237.
- Atadashi I. M., Aroua M. K., Abdul Aziz A. R. dan Sulaiman N. M. N. (2013), "The effects of catalysts in biodiesel production: A review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 19, hal. 14–26.
- Atkins, P., Fraser A., Tina O., Jonathan R. dan Mark W. (2009), *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, Edisi 5, W.H. Freeman.
- Ayudianingsih, U., (2007), *Pengaruh Ukuran Partikel Al-Bentonit sebagai Katalis Padat dalam Upaya Optimalisasi α -tokoferol*. Skripsi, Universitas Airlangga. Surabaya.
- A'yuni Q. (2015), *Sintesis Katalis MgF₂ Metode Sol-Gel dengan Gelating Agent Etanol dan Etilen Glikol serta Kinerjanya pada Reaksi Asetilasi Gliserol*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Bonrath W., dan Netscher T. (2005), "Catalytic processes in vitamins synthesis and production", *Applied Catalysis A: General* Vol. 280, hal. 55 – 73.

Bonrath W., Dittel C., Giraudi L., Netscher T. dan Pabst T. (2007a), "Rare Earth Triflate Catalysts in the Synthesis of Vitamin E and its Derivatives". *Catalysis Today*. Vol. 121, hal. 65–70.

Bonrath W., Eggersdorfer M. dan Netscher T. (2007b), "Catalysis in the Industrial Preparation of Vitamins and Nutraceuticals", *Catalysis Today*. Vol. 121, hal. 45–57

Candu N., Wuttke S., Kemnitz E., Coman S. M. dan Parvulescu V. I. (2011), "Friedel–Crafts Alkylations on Nanoscopic Inorganic Fluorides", *Applied Catalysis A: General*. Vol. 391, hal. 169–174

Cao, F., Chen, Y., Zhai, F., Li, J., Wang, J., Wang, X., Wang, S. dan Zhu, (2008), "Biodiesel Production from High Acid Value Waste Frying Oil Catalyzed by Superacid Heteropolyacid", *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 101,hal. 93–100

Chang, R. (2002), *Chemistry*, 7th edition, McGraw-Hill Companies, Inc., New York

Crichton, W. A., Parise, J. B., Müller, H., Breger, J., Marshall, W. G., dan Welch, M. D. (2012), "Synthesis and structure of magnesium hydroxide fluoride, Mg (OH) F: a topological intermediate between brucite-and rutile-type structures", *Mineralogical Magazine*, Vol 76, hal. 25-36.

Cruz A. E. B., Banda J. A. M., Mendoza H., Ramos-Galvan C. E., Melo M. A. M. dan Esquivel D. (2011), "Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel", *Catalysis Today*, Vol. 166, hal. 111 – 115.

Chorkendroff I. dan Neimantsvendriet J. W. (2003), *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.*, Willey-VCH Verlag gmbH and Co.KGaA, Weinheim.

Coman, S.M., Wuttke, S., Daturi,A.V.M. dan Kemnitz, E. (2008), "Catalytic Performance of Nanoscopic, Aluminium Trifluoride-Based Catalysts in the Synthesis of (all-Rac)- α -Tocopherol." *Advanced Synthesis & Catalysis*, Vol. 350, hal. 2517–2524.

Cousin, P., dan R.A. Ross. (1990), "Preparation of mixed oxide: a review". *Material: Science & Engineering A*,130, 119-125

Cox P. A. (2004) *Inorganic Chemistry*. 2nd Edition., BIOS Scientific Publishers, United Kingdom.

Daintith J. (2008), *Dictionary of Chemistry.*, Oxford, United Kingdom.

Dann S. (2000), *Reactions and Characterization of Solids.*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Deutschmann O., Knozinger H., Kochloefl K. dan Turek T. (2009) *Heterogenous Catalysis and Solid Catalysts.*, Willey-VCH Verlag gmbH and Co.KGaA, Weinheim.

Devi, K, A., (2011), *Aktivitas Katalis NiO, MgF₂, dan Mg_{1-x}Ni_xF₂ dalam Sintesis Vitamin E*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya

Duma V., Popp K. E., Kung M. C., Zhou H., Nguyen S., Ohyama S., Kung H. H. dan Marshall C. L. (2004), "Gas phase oxidation of benzoic acid to phenol over nickel oxide catalysts", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 99, hal. 227 – 236

El-Shobaky G. A., Fagal G. A., Ghosza A. M. dan Mokhtar M. (1998), "Effects of Li₂O Doping on Surface and Catalytic Properties of CuO–ZnO/Al₂O₃ System", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 142, hal. 17–25.

Ertl G., Knozinger H. dan Weitkamp J. (2009), *Handbook Heterogenous Catalysis*. 3rd edition., Wiley-VCH Verlag gmbH and Co.KGaA, Weinheim.

Ertl G. dan Knözinger H. (1997), *Handbook of Heterogeneous Catalysis.*, John Wiley-VCH, New York.

Firdausi D.I. (2014), *Sintesis, Karakterisasi, dan Aplikasi Katalis NiO/MgF₂ pada Sintesis Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Gabbott P. (2008) *Principles and Applications of Thermal Analysis.*, Blackwell Publishing, Australia.

Gates, B. C., (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Ghotbi M. Y. (2012), "Nickel doped zinc oxide nanoparticles produced by hydrothermal decomposition of nickel-doped zinc hydroxide nitrate", *Particuology*, Vol. 10, hal. 492 – 496.

Gömöry, J., Králik, M. dan Kaszonyi, A. (2011), "Towards the Synthesis of (all-Rac)- α -Tocopherol from Trimethylhydroquinone and Isophytol at Reduced Pressure." *Acta Chimica Slovaca*, Vol. 4, hal. 3–14.

Gonçalves, V.L.C., Pinto, B.P., Silva, J.C., dan Mota, C.J.A. (2008), "Acetylation of Glycerol Catalyzed by Different Solid Acids", *Catalysis Today*, Vol. 133, hal. 673–677.

Gonçalves C., Laier L. dan Silva M. (2011), "Novel Esterification of Glycerol Catalysed by Tin Chloride (II): A Recyclable and Less Corrosive Process for Production of Bio-Additives", *Catalysis Letters*, Vol.141, hal. 1111–1117.

Guo, Y., Gaczyński, P., Becker, K.-D. dan Kemnitz, E. (2013), "Sol–Gel Synthesis dan Characterisation of Nanoscopic FeF₃-MgF₂ Heterogeneous Catalysts with Bi-Acidic Properties", *Chem Cat Chem*, Vol. 5, hal. 2223–2232

Harvey D. (2000) *Modern Analytical Chemistry.*, McGrawHill, USA.

Hinze R., Laufer M. C., Hölderich W. F., Bonrath W. dan Netscher T. (2009), "The use of Nafion/silica composite catalysts for synthesis of fine chemicals", *Catalysis Today*, Vol. 140, hal. 105 – 111.

Hipólito H.P., Juárez-Flores N., Martínez-Klimova E., Gómez-Cortés A., Bokhimi X., Escobar-Alarcón L. dan Klimova T. E. (2015), "Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium", *Catalysis Today*, Vol. 250, hal. 187 – 196.

Indrayanah S. (2011), *Sintesis, Karakterisasi dan Evaluasi Katalitik Cu-EDTA Berpendukung MgF₂ untuk Produksi Vitamin E*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Indriani N. C. (2011), *Aktivitas dan Selektivitas Katalis [Ni(EDTA)]²⁻ Berpendukung MgF₂ pada Sintesis Vitamin E*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Inglezakis V. J. dan Pouloupoulos S. G. (2006), *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis.*, Elsevier, Greece.

Iradatullah F. (2015), *Sintesis Dan Karakterisasi Katalis Mg_{1-x}Ni_xF₂ Serta Aplikasinya Pada Reaksi Asetilasi Gliserol*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Istadi I., Prasetyo S. A. dan Nugroho T. S. (2015), Characterization of K₂O/CaO-ZnO Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 23, hal. 394 – 399.

Jacobson K., Gopinath R, Meher LC., dan Dalai AK. (2008), "Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil", *Applied Catalysis B*, Vol. 85, hal. 86–91.

Jankowska, H., Świątkowski, A. dan Choma, J., (1991), *Active Carbon*, Ellis Horwood, Polland.

Kadish K., Smith K. dan Guliard R. (2000) *The Phorphyrin Handbook.*, Academic Press, San Diego, USA.

Kemnitz E., Zhu Y. dan Adamczyk B. (2002), "Enhanced Lewis acidity by aliovalent cation doping in metal fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 114, hal. 163–170.

Kemnitz E., Wuttke S. dan Coman S. M. (2011), "Tailor-Made MgF_2 -Based Catalysts by Sol–Gel Synthesis", *European Journal of Inorganic Chemistry* 2011, Vol. 1, hal. 4773–4794.

Kemnitz E. dan Noack J. (2015), "The non-aqueous fluorolytic sol-gel synthesis of nanoscaled metal fluorides", *Dalton Trans.* Vol. 44, hal. 19411–19431

Khanam, H. dan Shamsuzzaman (2015), "Bioactive Benzofuran Derivatives: A Review." *European Journal of Medicinal Chemistry*, Vol. 97, hal. 483–504.

Kokubo K., Harada K., Mochizuki E. dan Oshima T. (2010), "A new approach to benzofuran synthesis: Lewis acid mediated cycloaddition of benzoquinones with stilbene oxides", *Tetrahedron Letters*, Vol.51, hal. 955 – 958.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Sugimoto Y., Yamanaka S. dan Hidaka J. (2008), "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production", *Fuel*, Vol. 87, hal. 2798 – 2806.

Krahl T. dan Kemnitz E. (2006), "The very strong solid Lewis acids aluminium chlorofluoride (ACF) and bromofluoride (ABF)—Synthesis, structure, and Lewis acidity", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 127, hal. 663–678.

Krishna Murthy . J., Gross U., Rüdiger S. dan Kemnitz E. (2004a). “FeF₃/MgF₂: Novel Lewis acidic Catalyst Systems”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 278, hal. 133–138.

Krishna Murthy J., Groß U., Rüdiger S., Ünveren E. dan Kemnitz E. (2004b), Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 125, hal. 937–949

Krishna Murthy J., Gross U., Rüdiger S., Ünveren E., Unger W. dan Kemnitz E. (2005), "Synthesis and characterization of chromium(III)-doped magnesium fluoride catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 282, hal. 85–91.

Kumar R. S., Veeravazhuthi V., Muthukumarasamy N., Thambidurai M. dan Shankar D. V. (2015), "Effect of nickel doping on structural and optical properties of ZnS nanoparticles", *Superlattices and Microstructures*, Vol. 86, hal. 552 – 558.

Layman K. A., Ivey M. M. dan Hiemminger J. C. (2003), "Pyridin Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ -Al₂O₃ on NiAl (100)", *Journal Physic Chemistry B*, Vol. 107, hal. 8538–8546.

Lee S. T., Davis T. Z., Gardner D. R., Stegelmeier B. L. dan Evans T. J. (2009), "Quantitative Method for the Measurement of Three Benzofuran Ketones in Rayless Goldenrod (*Isocoma pluriflora*) and White Snakeroot (*Ageratina altissima*) by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 57, hal 5639–5643

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., dan Venturelli, B. (1998), “Surface Area and Pore Texture of Catalysts”, *Catalysis Today*, Vol. 41, 207-219.

Le Page J. F. (1987), *Applied Heterogenous Catalyst*. 1st edition, Technip, France.

Liu S., Chen C., Yu F., Li L., Liu Z., Yu S., Xie C. dan Liu F. (2015), "Alkylation of isobutane/isobutene using Brønsted–Lewis acidic ionic liquids as catalysts", *Fuel*, Vol. 159, hal. 803 – 809

Liu, Y., Jacobs, H.K. dan Gopalan, A.S. (2011), “A New Approach to Fused Furan Ring Systems and Benzofurans: Intramolecular Cyclization Reactions of

Unsaturated Acyloxy Sulfone Derivatives", *Tetrahedron Letters*, Vol. 52, hal. 2935–2939.

Markina, N. A., Chen, Y., dan Larock, R. C. (2013), "Efficient microwave-assisted one-pot three-component synthesis of 2, 3-disubstituted benzofurans under Sonogashira conditions", *Tetrahedron*, Vol. 69 No. 13, hal. 2701-2713.

McNaught A. D. and Wilkinson A. (1997), *IUPAC: Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*. 2nd edition., Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Meyer V. R (2004), *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. 4th edition, John Wiley & Sons.,Ltd, Great Britain.

Moradmard H., Shayesteh S. F., Tohidi P., Abbas Z. dan Khaleghi M. (2015), "Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium doped nickel ferrite nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 650, hal. 116 – 122.

Murthy K. J., Gross U., Rüdiger S. dan Kemnitz E. (2004), "FeF₃/MgF₂: novel Lewis acidic catalyst systems", *Appl. Catal. Gen.*, Vol. 278, hal. 133–138.

Murthy K. J., Groß U., Rüdiger S., Ünveren E. dan Kemnitz E. (2004b), "Mixed metal fluorides as doped Lewis acidic catalyst systems: a comparative study involving novel high surface area metal fluorides", *Fluor. Chem. Ger.* Vol. 125, hal. 937–949.

Murwani I. K., Kemnitz E., Skapin T., Nickkho-Amiry M. dan Winfield J. M. (2004), "Mechanistic investigation of the hydrodechlorination of 1,1,1,2-tetrafluorodichloroethane on metal fluoride-supported Pt and Pd", *Catal. Today*, Vol. 88, hal. 153–168.

Nakamoto K. (2012) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6th edition., John Wiley & Sons.,Inc, USA.

Nixon W. C. (1971), "The General Principles of Scanning Electron Microscopy", *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, Vol. 261, hal. 45–50.

Parida, K., Quaschnig, V., Lieske, E., dan Kemnitz, E., (2001), "Freeze-dried Promoted and Unpromoted Sulfated Zirconia and Their Catalytic Potential", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 11, hal. 1903–1911.

Parreira L. A., Bogdanchikova N., Pestryakov A., Zepeda T. A., Tuzovskaya I., Farías M. H. dan Gusevskaya E. V. (2011), "Nanocrystalline gold supported on Fe-, Ti- and Ce-modified hexagonal mesoporous silica as a catalyst for the aerobic oxidative esterification of benzyl alcohol", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 397, hal. 145–152.

Parry E. P. (1963), "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity", *Journal of Catalysis*, Vol. 2, hal. 371–379.

Perego C. dan Villa P. (1997), "Catalyst preparation methods", *Catal. Today*, Vol. 34, hal. 281–305.

Pietrowski M. dan Wojciechowska M. (2007), "Microwave-assisted synthesis of spherical monodispersed magnesium fluoride", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 128, hal. 219–223.

Prescott H. A., Li Z.-J., Kemnitz E., Deutsch J. dan Lieske H. (2005), "New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions", *J. Mater. Chem*, Vol. 15, hal. 4616–4628.

Putra E. D. (2004), "Kromatografi Cair Kinerja Tinggi Dalam Bidang Farmasi", *USU Digital Library*, Vol. 1, hal. 1–22.

Qian, D., Cui, J., dan Tan, Y. Z. (1999), "Synthesis of d, l- α -tocopherol catalyzed by heteropoly acids", *Chinese Chem Lett*, Vol. 10, No. 6, hal. 443–444.

Qiao D., Lu G., Mao D., Liu X., Li H., Guo Y. dan Guo Y. (2010), "Effect of Ca doping on the catalytic performance of CuO–CeO₂ catalysts for methane combustion", *Catalysis Communications*, Vol. 11, hal. 858–861.

Rahmawati S. (2013), *Aktivitas Katalis $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ Pada Reaksi Trimetilhidrokuinon Dan Isofitol*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Richard F., Célérier S., Vilette M., Comparot J.-D. dan Montouillout V. (2014), "Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MgF₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 152–153,

hal. 241–249.

Rodríguez D. I. dan Gaigneaux E. M. (2012), "Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins", *Catal. Biorefineries*, Vol. 195, hal. 14–21.

Rüdiger S., Groß U. dan Kemnitz E. (2007), "Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 128, hal. 353–368.

Rüdiger S., Coman S., Kemnitz E. dan Wuttke S. (2009), "Method for the synthesis of dl.(alpha)-tocopherol and means therefore.", European Patents. No. EP 2 050 743 A1

Rywak A. A. and Burlitch dan J. M. (1996), "Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Fluoride: Its Use in the Preparation of MgF₂ Films and MgF₂-SiO₂ Composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 8, hal. 60–67.

Sartika G. (2014), *Sintesis, Karakterisasi dan Aktivitas katalis Mg_{1-x}Ni_xF₂ pada Reaksi Metilasi Minyak Kelapa Sawit*, Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Scholz, G., Stosiek, C., Noack, J., dan Kemnitz, E., (2011), "Local Fluorine Enviroments in Nanoscopic Magnesium Hidroxide Fluoride Studied by ¹⁹F MAS NMR", *Journal of Fluorine Chemistry*", Vol. 132, hal. 1079-1085

Scholz, G., Stosiek, C., Feist, M. dan Kemnitz, E. (2012), "Magnesium Hydroxide Fluorides – New Materials with Adjustable Composition and Properties", *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 2012, hal. 2337–2340.

Sapkal S. B., Shelke K. F., Shingate B. B. dan Shingare M. S. (2010), "An efficient Synthesis of Benzofuran Derivatives Under Conventional/Non-conventional Method", *Chinese Chemical Letters*. Vol. 21, hal. 1439–1442.

Schager F. dan Bonrath W. (2000), "Synthesis of d,l-α-tocopherol Using "microencapsulated" Catalysts". *Applied Catalysis A: General*. Vol. 202, hal. 117–120.

Setyawan, D. (2003), "Aktivitas Katalis Cr/Zeolit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton", *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 4, No. 2, Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember, Jember.

Setyawati, H. (2010), *Katalis [Fe(EDTA)] Berpendukung MgF₂ untuk Sintesis Vitamin E*, Tesis. Jurusan Kimia FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.

Shiddiq H. B. H. (2014), *Kinerja Katalis Fe₂O₃/MgF₂ dalam Sintesis Mwtl Ester dari Minyak Kelapa Sawit*. Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Sibilia P. (1996), *Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*. 2nd edition., John Wiley-VCH, New York.

Sihaloho L. D. dan Susanti D. (2014), *Fungsi Dan Metabolisme Vitamin E*, Makalah, Universitas Negeri Semarang, Semarang

Sing, K. S. W., Everet D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pieroti R. A, Rouquerol J. dan Siemieniewska T. (1985), "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 54, hal. 2201–2218.

Solomons T. W. G. dan Fryhle C. (2010), *Organic Chemistry*. 10th edition., John Wiley & Sons., Inc, USA.

Skoog, D.A., Holler, F.J., dan Nieman, T.A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis*, 2nd Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia.

Storck S., Bretinger, H., dan Maier, W.F., (1997), "Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis", *Applied Catalysis A: General*, Vol.174, hal. 137-146.

Stosiek C. (2010), *Struktur und Eigenschaften von nanoskopischen Metall(hydroxid)fluorid Aluminiumoxid-Kompositen*. Disertasi, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin

Sugiarso D., Jumroni dan Murwani I. K. (2012), "Pengaruh Berbagai Loading Nikel Oksida Pada Karakter Katalis Berpendukung NiO₂/MgF₂. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa*, Universitas Negeri Surabaya, Surabaya

Supriyanto G. (2005), *Chromatomembrane Method Applied in Pharmaceuticals Analysis*., Logos Verlag, Berlin

Tan Q., Du C., Sun Y., Du L., Yin G. dan Gao Y. (2014), "Nickel-doped ceria nanoparticles for promoting catalytic activity of Pt/C for ethanol electrooxidation", *Journal of Power Sources*, Vol. 263, hal. 310 – 314

Telleria, I. A., Hemmann, F., Jager, C., Arias, P. L. dan Kemnitz, E., (2013), "Functionalized partially hydroxylated MgF_2 as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural", *Journal of Catalysis*, Vol. 305, hal. 81-91

Troncea S. B., Wuttke S., Kemnitz E., Coman S. M. dan Parvulescu V. I. (2011), "Hydroxylated magnesium fluorides as environmentally friendly catalysts for glycerol acetylation", *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 107, hal. 260–267.

Wang H. dan Xu B.-Q. (2004), "Catalytic Performance of Nafion/ SiO_2 Nanocomposites for the Synthesis of α -tocopherol", *Applied Catalysis A: General*. Vol. 275, hal. 247–255.

Wang, Y., Ou, S., Liu, P. dan Zhang, Z. (2006), "Preparation of Biodiesel from Waste Cooking Oil Via Two-Step Catalyzed Process", *Energy Conversion and Management*, Vol. 48, hal. 184-188.

Wang J.-X., Chen K.-T., Wen B.-Z., Liao Y.-H. B. dan Chen C.-C. (2012), "Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base catalyst", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 43, hal. 215 – 219.

Wardhani G. (2013), *Aktivitas dan Selektivitas Katalis $H_2[Co(EDTA)]/MgF_2$ dengan Variasi Loading $H_2[Co(EDTA)]$ pada Reaksi Sintesis Senyawa α -Tokoferol*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

West A. R. (1984), *Solid State Chemistry and Its Applications.*, John Wiley and Sons Inc.

Wojciechowska M. dan Lomnicki S. (1995), "Properties of the Cr_2O_3/MgF_2 system catalytical aspect", *Catalysis Letters*, Vol. 33, hal. 217–228

Wojciechowska M., Czajka B., Pietrowski M. dan Zieliński M. (2000), " MgF_2 as a non-conventional catalytic support. Surface and structure characterization", *Catalysis Letter*, Vol. 66, hal. 147–153.

Wojciechowska M., Zieliński M. and Pietrowski M. (2003), "MgF₂ as a non-conventional catalyst support", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 120, hal. 1–11.

Wojciechowska M., Zieliński M., Malczewska A., Przystajko W. dan Pietrowski M. (2006), "Copper–cobalt oxide catalysts supported on MgF₂ or Al₂O₃—their structure and catalytic performance", *Appl. Catal. Gen.*, Vol. 298, hal. 225–231.

Wu L., Hou T., Wang Y., Zhao Y., Guo Z., Li Y. dan Lee S.-T. (2012). "First-principles study of doping effect on the phase transition of zinc oxide with transition metal doped", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 541, hal. 250–255.

Wuttke S., Scholz G., Rudiger S. dan Kemnitz E. (2007), "Variation of sol-gel synthesis parameters and their consequence for the surface area and structure of magnesium fluoride", *J. Mater. Chem*, Vol. 17, hal. 4980–4988

Wuttke, S., Coman, S.M., Scholz, G., Kirmse, H., Vimont, A., Daturi, M., Schroeder, S.L.M. dan Kemnitz, E. (2008), "Novel Sol–Gel Synthesis of Acidic MgF_{2-x}(OH)_x Materials." *Chemistry - A European Journal*, Vol. 14 No. 36, hal. 11488–11499.

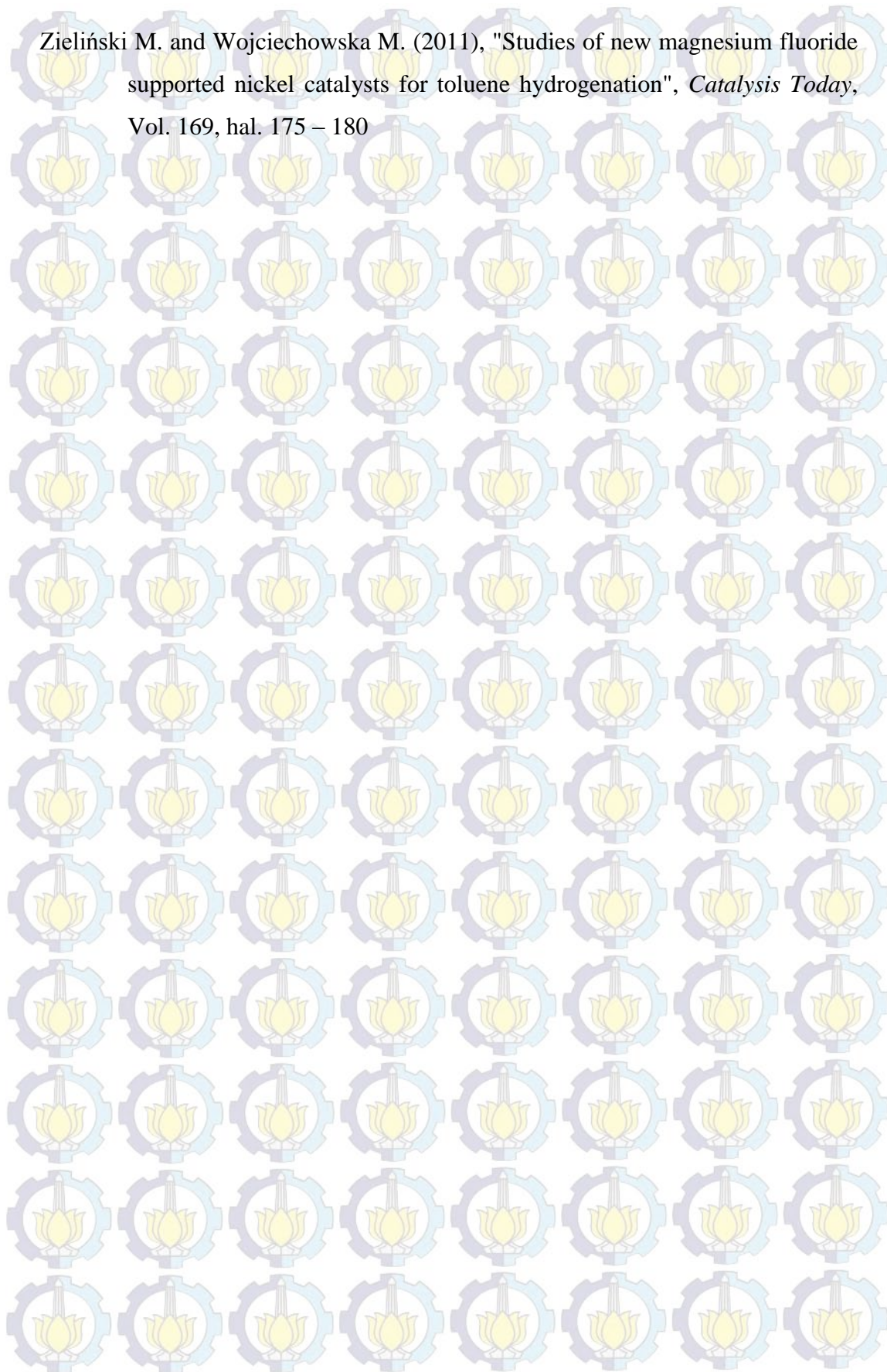
Wüttke S., Coman S. M., Kröhnert J., Jentoft F. C. dan Kemnitz E. (2010), "Sol-gel prepared nanoscopic metal fluorides – a new class of tunable acid–base catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 152, hal. 2–10.

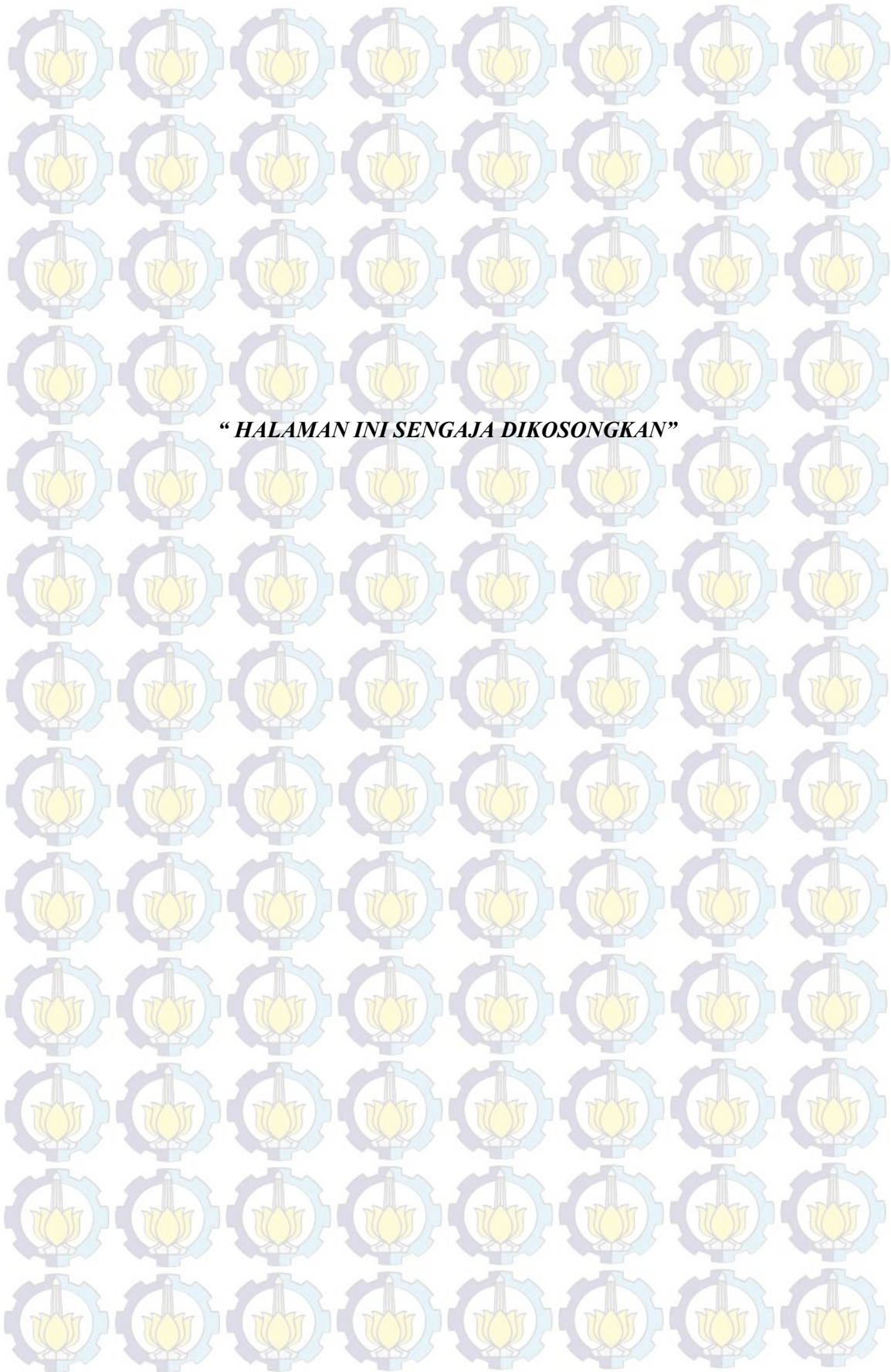
Wuttke, S., Negoii, A., Gheorghe, N., Kuncser, V., Kemnitz, E., Parvulescu, V. dan Coman, S. M. (2012), "Sn-Doped Hydroxylated MgF₂ Catalysts for the Fast and Selective Saccharification of Cellulose to Glucose", *Chem Sus Chem*, Vol. 5:, hal. 1708–1711

Xing H., Wang T. and Dai Y. (2009), "Continuous synthesis of d,l- α -tocopherol catalyzed by sulfonic acid-functionalized ionic liquid in supercritical carbon dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 49, hal. 52 – 58.

Zhu S., Zhu Y., Gao X., Mo T., Zhu Y. dan Li Y. (2013), "Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids", *Bioresource Technology*, Vol. 130, hal. 45–51.

Zieliński M. and Wojciechowska M. (2011), "Studies of new magnesium fluoride supported nickel catalysts for toluene hydrogenation", *Catalysis Today*, Vol. 169, hal. 175 – 180



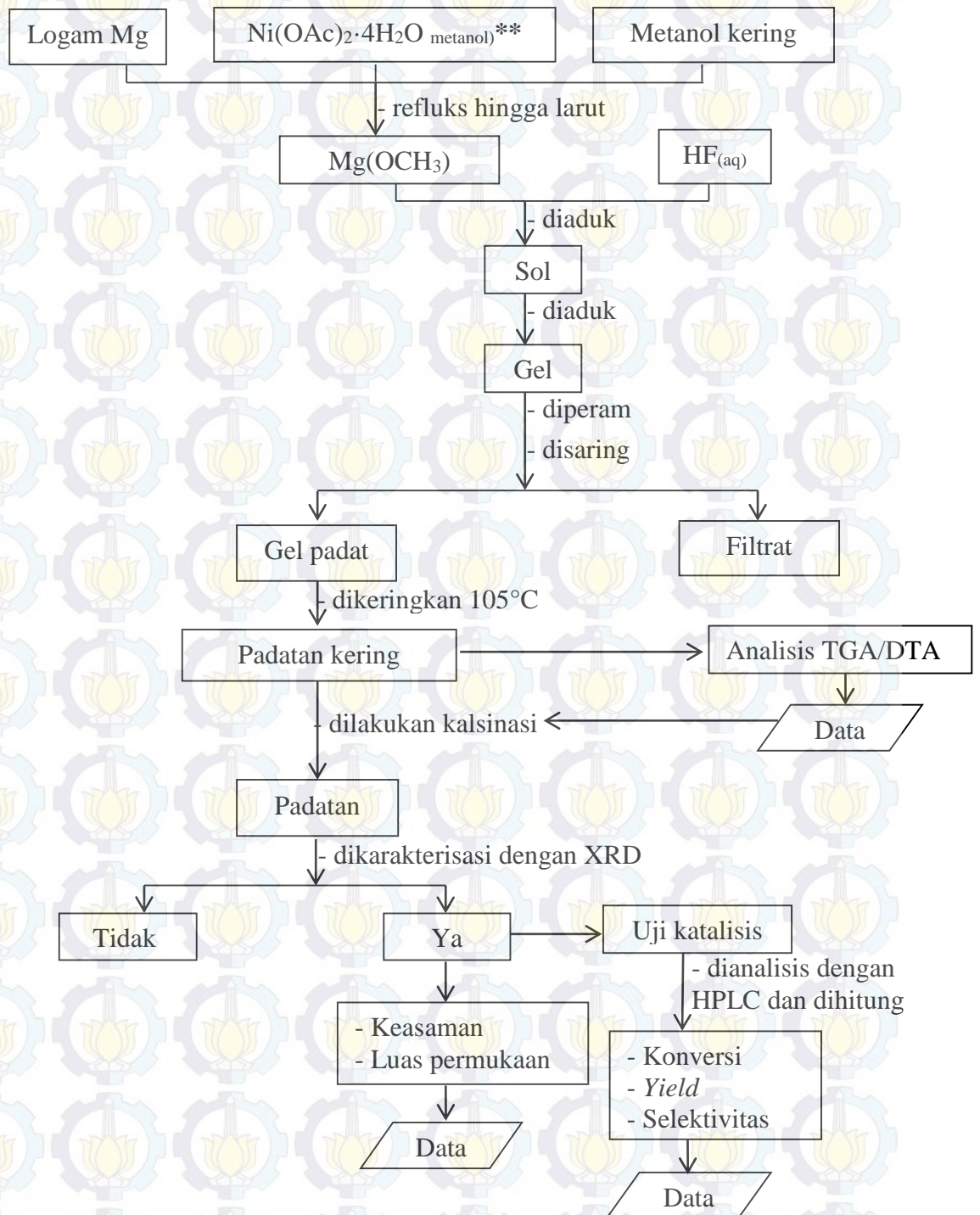


“ HALAMAN INI SENGAJA DIKOSONGKAN ”

LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

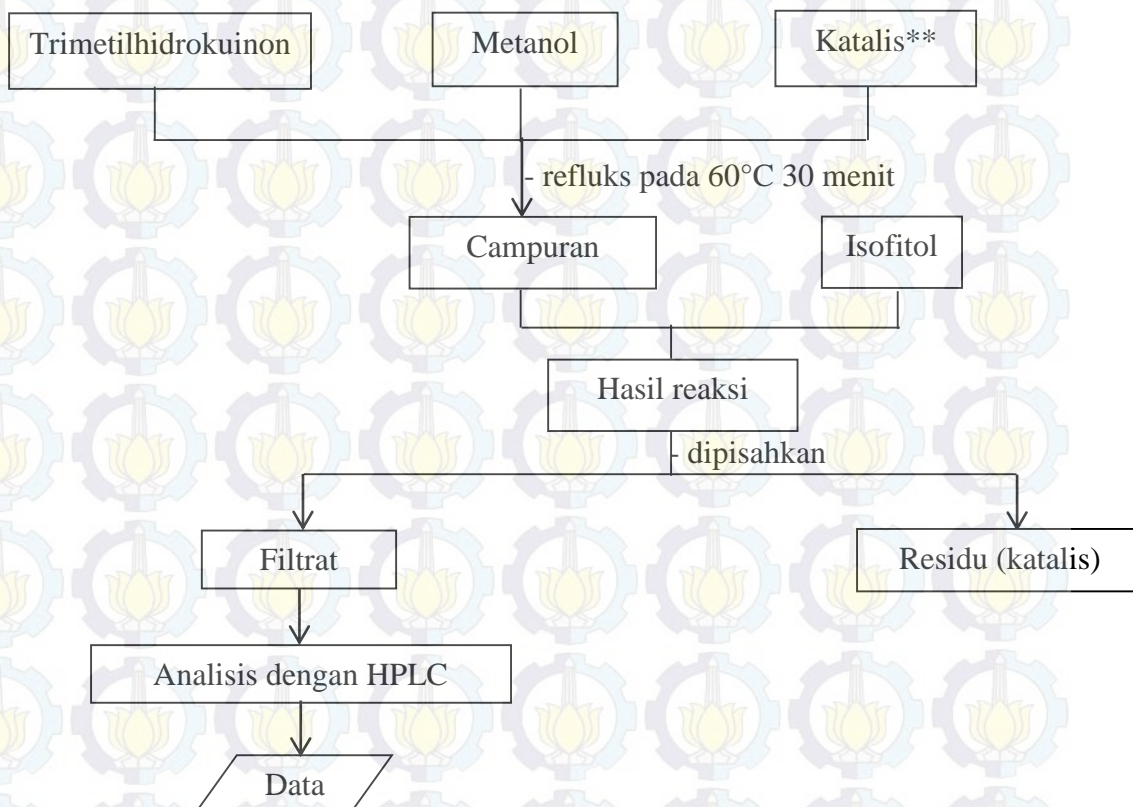
1. Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$



* Dengan variasi jumlah mol Ni sebesar 0; 0,025; 0,50; 0,075 0,10 dan 0,15

Gambar A.1 Bagan Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$

2. Uji Katalisis pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol



** Katalis $Mg_{1-x}Ni_xFOH$ dengan variasi jumlah mol Ni sebesar 0; 0,025; 0,50; 0,075; 0,10; dan 0,15

Gambar A.2 Bagan Uji Katalisis pada Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol

LAMPIRAN B

Database JCPDS-International Center for Diffraction Data Tahun 200

1. MgF₂

70-2269		Wavelength= 1.54060				C
MgF ₂	2 e	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	641	2	1	1	
	56.169	234	2	2	0	
	60.788	144	0	0	2	
	63.517	41	3	1	0	
	64.611	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	26	4	0	0	
	86.671	30	4	1	0	
	87.434	80	2	2	2	
	89.847	39	3	3	0	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 1.53 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997) Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979)						
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136) a: 4.628(5) b: c: 3.045(3) A: C: 0.6580 α: β: γ: Z: 2 mp:						
Ref: Ibid. Dx: 3.173 Dm: ICSD #: 008121						
Peak height intensity. R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: tP6. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.						

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

Gambar B.1 Database JCPDS-International Center for Diffraction Data Tahun

2001 dari MgF₂

2. Mg(OH)₂

07-0239		Wavelength= 1.54056				i
Mg(OH) ₂	2 e	Int	h	k	l	
Magnesium Hydroxide	18.586	90	0	0	1	
	32.839	6	1	0	0	
	38.016	100	1	0	1	
	50.854	55	1	0	2	
	58.640	35	1	1	0	
	62.073	18	1	1	1	
	68.253	16	1	0	3	
	68.823	2	2	0	0	
	72.030	12	2	0	1	
	80.513	2	0	0	4	
	81.253	10	2	0	2	
	87.099	2	1	1	3	
	89.721	4	1	0	4	
	96.310	6	2	0	3	
	96.808	2	2	1	0	
	99.841	8	2	1	1	
	107.640	2	0	0	5	
	108.302	6	1	1	4	
	109.112	8	2	1	2	
	115.959	4	3	0	0	
	117.690	<1	1	0	5	
	118.263	2	2	0	4	
	119.368	2	3	0	1	
	126.054	6	2	1	3	
	141.620	4	1	1	5	
	156.687	4	2	2	0	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp: Cut off: Int.: Diffract. I/lor.: 1.60 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 6, 30 (1956)						
Sys.: Hexagonal S.G.: P3m1 (164) a: 3.147 b: c: 4.769 A: C: 1.5154 α: β: γ: Z: 1 mp:						
Ref: Ibid. Dx: 2.368 Dm: SS/FOM: F ₂₆ = 28(0.029, 32)						
Color: Colorless Pattern taken at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from MgO and water held at 800 C and 20,000 psi for 3 days. Spectroscopic analysis shows (wt.%): Ca <0.1, Ag, Al, B, Fe, Si, Sr, Ti <0.01, Ba, Cr, Cu <0.001, Cd I2 type. Brucite Group, hydroxide Subgroup. PSC: hP5. See ICSD 34401 (PDF 76-667); See ICSD 79031 (PDF 82-2453); See ICSD 75279 (PDF 82-1212); See ICSD 79198 (PDF 83-114). Mwt: 58.32. Volume[CD]: 40.90.						

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

Gambar B.2 Database JCPDS-International Center for Diffraction Data Tahun

2001 dari Mg(OH)₂

3. NiO

73-1519

Wavelength= 1.54060

NiO

Nickel Oxide

2θ	Int	h	k	l
37.335	676	1	1	1
43.381	999*	2	0	0
63.024	431	2	2	0
75.598	143	3	1	1
79.606	103	2	2	2

Rad.: CuK α 1 λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 4.74

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Cairns, R.W., Ott, E., J. Am. Chem. Soc., 55, 527 (1933)

Sys.: Cubic

S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)

a: 4.1684(1)

b:

c:

A:

C:

α :

β :

γ :

Z: 4

mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.850

Dm:

ICSD # : 024014

Peak height intensity. Cl Na type. PSC: cf8. No R value given.

At least one TF missing. Structural reference: Cairns, R.W.,

Ott, E., J. Am. Chem. Soc., 55, 527 (1933). Mwt: 74.70.

Volume[CD]: 72.43.



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

Gambar B.3 Database JCPDS-Internatinal Center for Diffraction Data Tahun 2001 dari NiO

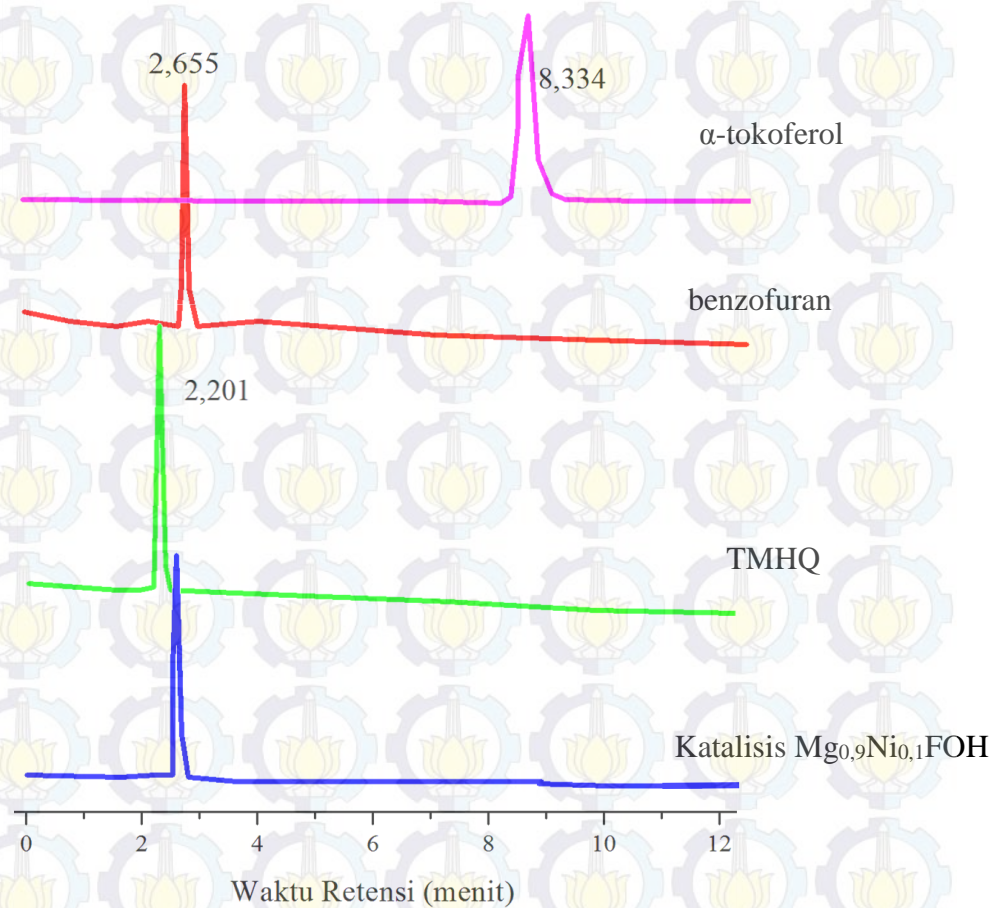
LAMPIRAN C

HASIL ANALISIS HPLC

1. Penentuan Waktu Retensi Larutan Standar

Tabel C.1 Waktu Retensi Masing-Masing Larutan Standar

Standar	Waktu retensi (menit)
TMHQ	$\pm 2,154$
Metanol	$\pm 2,441$
Benzofuran	$\pm 2,776$
n-heksana	$\pm 3,417$
α -tokoferol	$\pm 9,418$

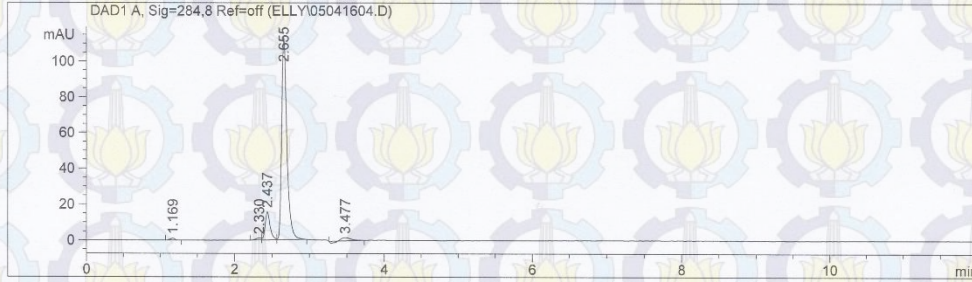


Gambar C.1 Kromatogram HPLC dari standar dan hasil katalisis

Sample Name: Ni 10 Hex

Sample Name : Ni 10
Acq. Operator : C001
Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\ELLY.M
Last changed : 4/5/2016 3:00:15 PM by C001
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\ELLY.M
Last changed : 4/29/2016 11:17:02 AM by C009
(modified after loading)
Kolom : Lichrosphere RP-18, L57113017 No.824921 250 x 4 mm, 5 um
Eluen : Methanol (100%)
Laju : 1.0 ml/menit
Suhu : 30 C

Seq. Line : 4
Location : Vial 24
Inj : 1
Inj Volume : 5 µl



Area Percent Report with Performance

Calib. Data Modified : 4/14/2016 5:09:59 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=284,8 Ref=off
Results obtained with enhanced integrator!

RetTime [min]	k'	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Symm.	Width [min]	Plates	Resol	Select
1.169	-	4.71424	1.09240	1.21	0.0642	1839	-	-
2.330	-	5.43494	1.09767	1.77	0.0700	6136	10.16	1.99
2.437	-	70.66628	15.69594	0.71	0.0651	7754	0.93	1.05
2.655	-	548.21271	114.02171	0.62	0.0689	8229	1.92	1.09
3.477	-	13.70533	1.79291	0.40	0.1587	2661	4.25	1.31
-	-	0.00000	0.00000	0.00	-	-	-	-

*** End of Report ***

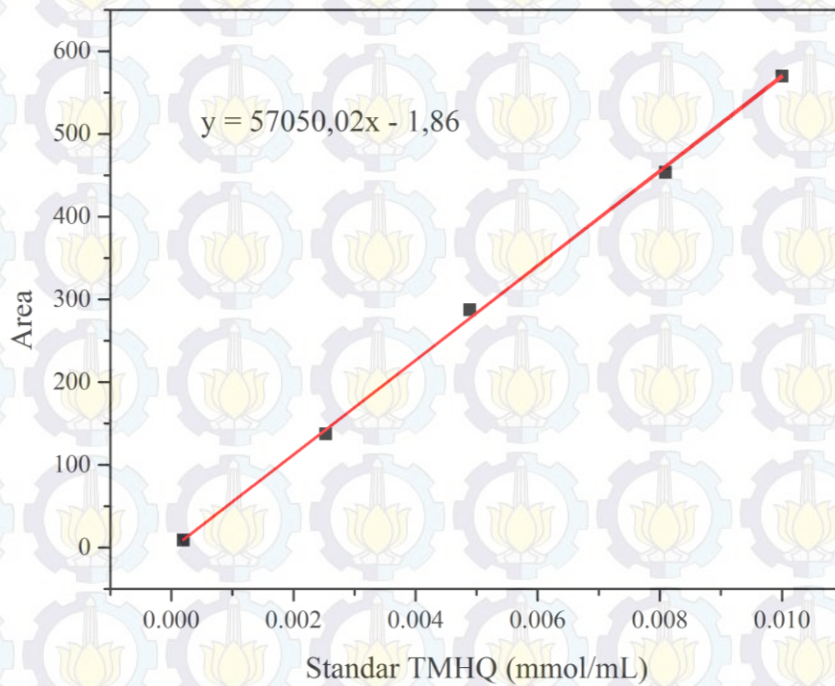
Gambar C.2 Kromatogram HPLC katalis $Mg_{0.9}Ni_{0.1}FOH$

2. Kurva Kalibrasi Larutan Standar

Tabel C.2. Hubungan antara Konsentrasi Larutan Standar dengan Luas Area

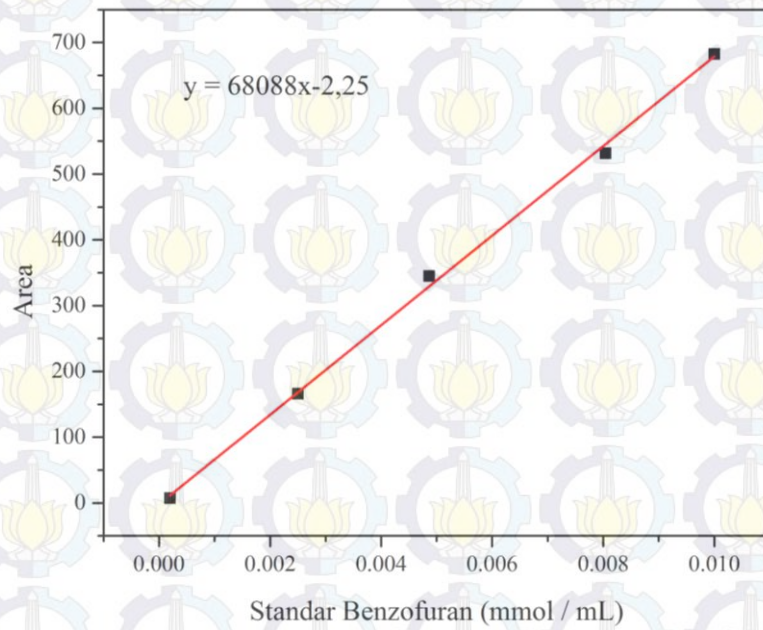
Konsentrasi (mmol/mL)	Luas area		
	TMHQ	Benzofuran	α -Tokoferol
0,01	569,64	682,70	566,34
0,008	453,71	531,48	447,01
0,005	287,30	323,89	277,14
0,0025	140,54	165,88	113,24
0,0002	8,94	7,39	9,82

a. Kurva Kalibrasi TMHQ



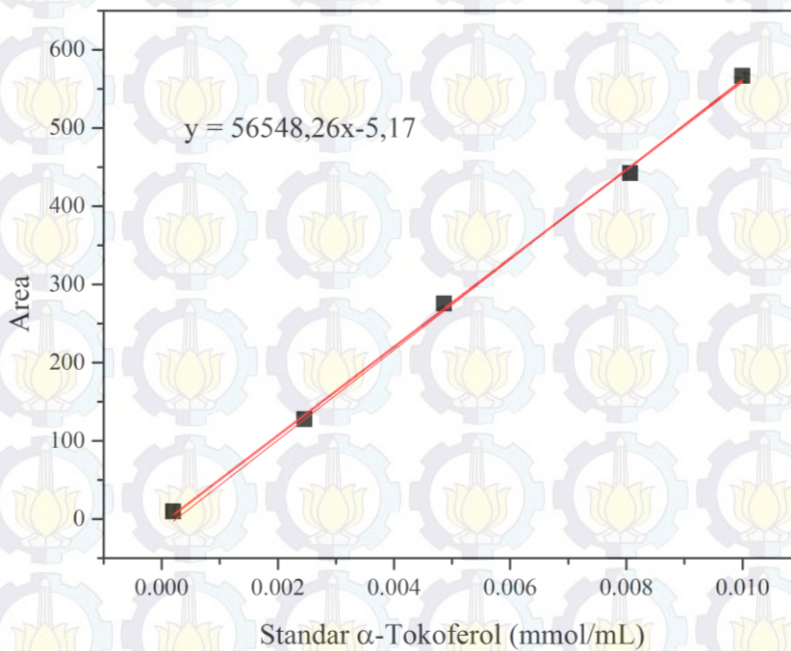
Gambar C.3 Kurva Kalibrasi Standar TMHQ

b. Kurva Kalibrasi Benzofuran



Gambar C.4 Kurva Kalibrasi Standar Benzofuran

c. Kurva Kalibrasi α -Tokoferol



Gambar C.5 Kurva Kalibrasi Standar α -Tokoferol

Data pada Tabel C.2 digunakan untuk perhitungan konversi TMHQ, yield dan selektivitas produk dengan persamaan berikut :

1. Perhitungan Aktivitas Katalis

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisia}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}}} \times 100\%$$

2. Perhitungan Yield Katalisis

$$\text{Yield (\%)} = \frac{[\text{Benzofuran}]_{\text{terbentuk}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisia}}} \times \text{Konversi (\%)}$$

3. Perhitungan Selektivitas Katalis

$$\text{Selektivitas (\%)} = \frac{[\text{Benzofuran}]_{\text{terbentuk}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisia}}} \times 100\%$$

1. Konversi TMHQ

Contoh Perhitungan pada katalis $\text{Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{FOH}$

➤ ekstrak heksana

Luas area pada waktu retensi 2,200 adalah 0

$v = 10 \text{ mL}$

Persamaan Regresi Linear TMHQ yang diperoleh adalah :

$$y = -1,86 + 57050x$$

Dimana :

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

Dengan $x = \text{konsentrasi (mmol / mL)}$ dan $y = \text{luas area}$

$$\text{Sehingga } x = \frac{y + 1,86}{57050,02}$$

$$x = \frac{0 + 1,86}{57050,02} = 0,000033 \text{ mmol / mL}$$

$$\text{mmol TMHQ sisa} = 0,00003 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,0003 \text{ mmol}}$$

➤ **ekstrak metanol**

Luas area pada waktu retensi 2,202 adalah 371,107

$v = 10 \text{ mL}$

Persamaan Regresi Linear TMHQ yang diperoleh adalah :

$$y = -1,86 + 57050x$$

Dimana :

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

Dengan $x =$ konsentrasi (mmol / mL) dan $y =$ luas area

$$\text{Sehingga } x = \frac{y + 1,86}{57050,02}$$

$$x = \frac{371,107 + 1,86}{57050,02} = 0,00654 \text{ mmol / mL}$$

mmol TMHQ sisa = $0,00654 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,0654 \text{ mmol}}$

Diperoleh mmol total = ekstrak heksana + ekstrak metanol

$$= 0,0003 \text{ mmol} + 0,0654 \text{ mmol}$$

$$= \mathbf{0,0657 \text{ mmol}}$$

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisa}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}}} \times 100\%$$

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{0,16 - 0,0657}{0,16} \times 100\% = 58,75\%$$

2. Selektivitas dan Yield Benzofuran

➤ **Ekstrak heksana**

Luas area pada waktu retensi 2,661 menit adalah 339,41

volume = 10 mL

Persamaan Regresi Linear Benzofuran :

$$y = -2,246 + 68088,06x \text{ dengan :}$$

$$x = \frac{y + 2,246}{68088,06} = x = \frac{339,41 + 2,246}{68088,06} = 0,005 \text{ mmol / mL}$$

mmol Benzofuran = $0,005 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,05 \text{ mmol}}$

➤ **Ekstrak metanol**

Luas area pada waktu retensi 2,661 menit adalah 164,47

volume = 10 mL

Persamaan Regresi Linear Benzofuran :

$y = -2,246 + 68088,06x$ dengan :

$$x = \frac{y + 2,246}{68088,06} = x = \frac{164,47 + 2,246}{68088,06} = 0,0024 \text{ mmol / mL}$$

mmol Benzofuran = $0,0024 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,024 \text{ mmol}}$

mmol Benzofuran total = ekstrak heksana + ekstrak metanol

= $0,05 \text{ mmol} + 0,024 \text{ mmol}$

= **0,074 mmol**

$$\text{Selektivitas (\%)} = \frac{[\text{Benzofuran}]_{\text{terbentuk}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisa}}} \times 100\%$$

$$\text{Selektivitas (\%)} = \frac{0,074}{0,16 - 0,0657} \times 100\% = 46,63\%$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{[\text{Benzofuran}]_{\text{terbentuk}}}{[\text{TMHQ}]_{\text{awal}} - [\text{TMHQ}]_{\text{sisa}}} \times \text{Konversi (\%)}$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{0,0074}{0,16 - 0,0657} \times 58,75\% = 79,36\%$$

Perhitungan yang sama digunakan untuk persentase konversi, selektivitas dan yield Benzofuran dengan katalis yang berbeda. Hasil perhitungan konversi, selektivitas dan yield dari masing – masing katalis ditampilkan pada Tabel C.3.

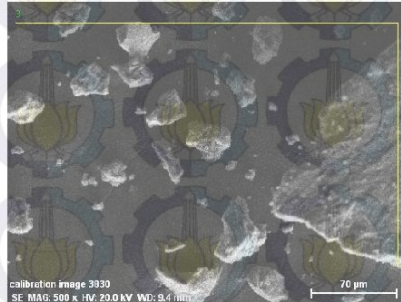
Katalis	Konversi TMHQ(%)	Selektivitas (%)		Yield (%)	
		Benzofuran	Produk Lain	Benzofuran	Produk Lain
Mg(OH) ₂	36,88	36,61	63,38	13,50	23,37
MgF ₂	61,13	47,85	52,14	29,25	31,87
MgFOH	55,00	49,54	50,45	27,25	27,75
Mg _{0,975} Ni _{0,025} FOH	63,75	60,88	39,12	38,81	29,94
Mg _{0,95} Ni _{0,05} FOH	92,50	50,34	49,66	46,56	45,94

Katalis	Konversi TMHQ(%)	Selektivitas		Yield (%)	
		Benzofuran	Produk Lain	Benzofuran	Produk Lain
Mg_{0,925}Ni_{0,075}FOH	99,38	57,86	42,14	57,5	41,88
Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH	83,13	81,95	18,05	68,13	15
Mg _{0,85} Ni _{0,15} FOH	58,75	79,36	20,64	46,63	12,12

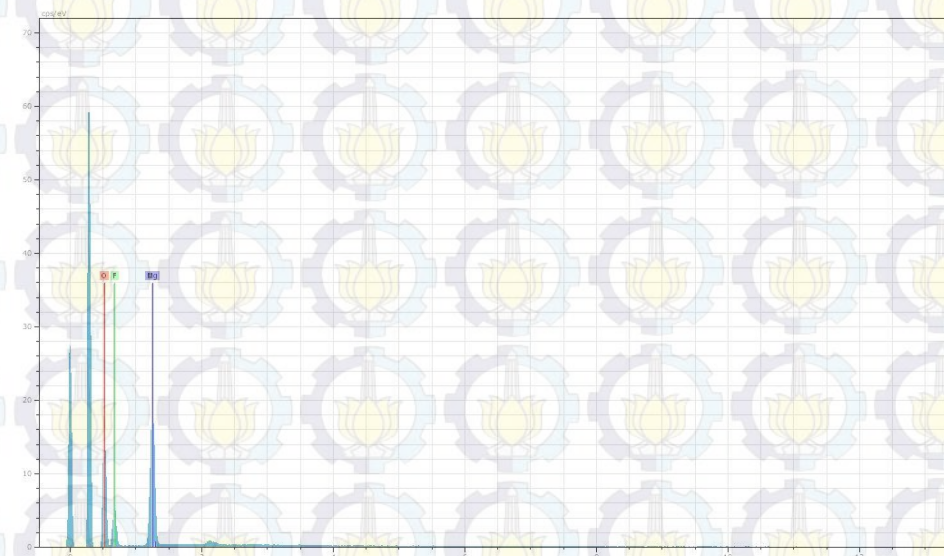
LAMPIRAN D HASIL KARAKTERISASI SEM-EDX

1. MgFOH

MgFOH



calibration image 3830Date:4/20/2016
1:46:49 PMImage size:512 x
384Mag:499.99997xHV:20.0kV



3 Date:4/20/2016 1:47:15 PM HV:20.0kV Puls th.:8.03kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	31.36	31.36	36.70	10.8
F	9	K-series	48.48	48.48	47.78	16.5
Mg	12	K-series	20.15	20.15	15.52	1.1
Total:			100.00	100.00	100.00	

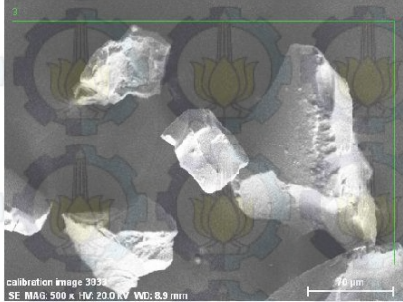
4/20/2016

4. Page

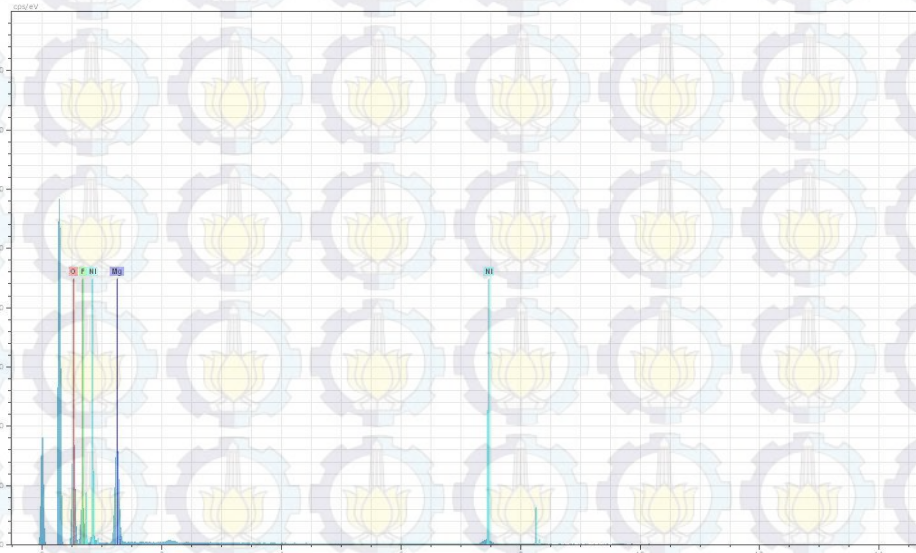
Gambar D.1 SEM-EDX Katalis MgFOH

2. Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH

Ni 0.1



calibration image 3833 Date: 4/20/2016
2:02:43 PM Image size: 512 x 384
Mag: 499.99997x HV: 20.0kV



3 Date: 4/20/2016 2:00:58 PM HV: 20.0kV Puls th.: 8.05kcps

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	31.13	29.46	35.75	3.7
F	9	K-series	49.02	46.39	47.41	6.3
Mg	12	K-series	19.98	18.90	15.10	1.1
Ni	28	K-series	5.55	5.25	1.74	0.2
Total:			105.67	100.00	100.00	

4/20/2016

9. Page

Gambar D.2 SEM-EDX Katalis Mg_{0,9}Ni_{0,1}FOH

BIOGRAFI PENULIS



Penulis dilahirkan di Surabaya, 28 Januari 1992, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN Pucang IV Sidoarjo, SMP Negeri 1 Sidoarjo, SMA Negeri 4 Sidoarjo dan S1 Jurusan Kimia FMIPA ITS. Penulis diterima di Program Pascasarjana Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur beasiswa Fresh Graduate dan terdaftar dengan NRP 1414201 028. Selama menempuh pendidikan sarjana di Jurusan Kimia ITS, penulis aktif dalam UKM Sepakbola ITS futsal putri pada tahun 2011-2012. Selain itu penulis pernah menjadi asisten praktikum pada mata kuliah Metode Pengukuran, Senyawa Anorganik, Kimia Unsur dan Sintesis Senyawa Anorganik. Pada saat menempuh pendidikan magister, penulis pernah menjadi asisten praktikum Sintesis Reaksi Senyawa Anorganik selama 2 semester serta Unsur dan Senyawa Anorganik. Selain itu, penulis pernah mengikuti seminar internasional yaitu Conference on Fundamental and applied Science for Advanced Technology (CONFAST) tahun 2016 sebagai pemakalah. Saat menempuh pendidikan sarjana dan magister, penulis mengambil bidang minat kimia anorganik kelompok katalis heterogen dibawah bimbingan Prof. Dr. rer. nat Irminda Kris Murwani (irminda@chem.its.ac.id). Penulis dapat dihubungi melalui email rizkiaradisty@gmail.com.