



TESIS - SK142502

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ SERTA APLIKASINYA PADA
REAKSI TRIMETILHIDROKUINON DAN
ISOFITOL**

JOHANIS PAULUS TULI DJAWA
NRP 1414 201 004

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. rer. nat. Irminda 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



THESIS - SK142502

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ CATALYST AND IT'S APLICATION
FOR TRIMETHYLHYDROQUINON AND
ISOPHYTOL REACTION**

JOHANIS PAULUS TULI DJAWA
NRP 1414 201 004

SUPERVISOR
Prof. Dr. rer. nat. Irminda 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**

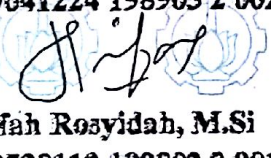
**Oleh :
JOHANIS PAULUS TULI DJAWA
NRP. 1414 201 004**

**Tanggal Ujian : 26 Mei 2016
Periode Wisuda : September 2016**

Disetujui oleh :


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

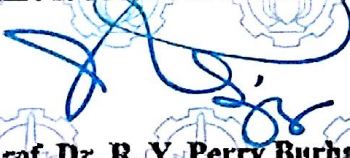
(Pembimbing I)


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

(Pembimbing II)

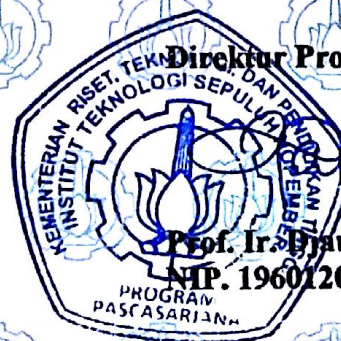

**3. Dr. Ir. Endah Mutiara MP., M.Si
NIP. 19560102 198502 2 001**

(Penguji)


**4. Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc
NIP. 19590215 198701 1 001**

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,




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

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yesus Kristus sumber segala kerahiman atas segala rahmat, bimbingan, penyertaanNya serta perlindungan dan doa bunda maria sehingga Tesis yang berjudul, **“Sintesis dan Karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ serta Aplikasinya pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol”** dapat diselesaikan dengan baik. Tesis ini disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Penulis menyampaikan banyak terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. rer. nat Irmina Kris Murwani selaku dosen pembimbing 1 yang telah berkenan membimbing, mengarahkan, menasehati dan memberikan motivasi sehingga Tesis dapat terselesaikan.
2. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si selaku dosen pembimbing 2 yang telah berkenan membimbing dan mengarahkan penulis sehingga Tesis dapat diselesaikan dengan baik.
3. Dosen-dosen penguji atas arahan dan saran untuk penelitian ini.
4. Prof. Mardi Santoso, Ph.D. selaku kaprodi Magister Kimia ITS.
5. Prof. Dr. Didik Prasetyoko selaku ketua Jurusan Kimia FMIPA-ITS.
6. Bapa ibu dosen di jurusan kimia ITS atas ilmu yang telah diberikan
7. Orang tua: Bapak Elias Djawa dan Mama Emilia Ninu Pati, Kakakku : Thres, Gaspar, Sinta dan Ima atas doa, dukungan, kasih sayang dan motivasinya.
8. Anggota tim penelitian Katalis Heterogen: Kia, Izza, Mbak Sus, Mas Fuad, Irsalina, Husnul, Lika dan Indri
9. Teman-teman FLOBAMORA : Mada, Yohana, K Magdalena, K Kristina, K Noviana, K Rosalina, K Elisabeth, Erly, K Agnes, Dedi, Pak Eduardus, Pak Zakarias.
10. Teman-teman Pra S2 BPPDN DIKTI 2013 : K Lena, K Novi, Pak Edi, Pak Jack, K Ocha, K Anna, Maya, K Nina, Rahmah, Rahmi, Riri, Ari, Erik, Pak Eko,

Bona, K Avsa, K Wati, Fajriah, Lodwik, Futri, Bu Diana, Pak Syahril, Atul, Steve, Ike Dayi.

11. S2 Kimia angkatan 2014, anggota Laboratorium Kimia Material dan Energi

12. Teman-teman kos Hj. Katori Lt. 4 : P'if, Arif, Ari, Dadi, Mamat, mbok kos serta semua pihak yang telah mendukung selama penulisan Tesis.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa Tesis ini tentu tidak lepas dari kekurangan, maka dari itu segala saran dan kritik yang membangun untuk kebaikan Tesis sangat diperlukan. Semoga Tesis ini memberikan manfaat bagi penulis maupun pembaca.

Surabaya, Mei 2016

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
ABSTRAK.....	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR.....	x
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II KAJIAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI	5
2.1 Katalis	5
2.1.1 Katalis Homogen	6
2.1.2 Katalis Heterogen	6
2.1.3 Keasaman Katalis	9
2.2 Reaksi Alkilasi Friedel Crafts	11
2.2.1 Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol.....	11
2.3 Katalis untuk Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol.....	13
2.4 Metode Sol Gel	14
2.5 Doping Logam pada Katalis MgFOH	15
2.6 Instrumentasi.....	17
2.6.1 Difraktometer Sinar-X (XRD).....	17
2.6.2 Adsorpsi Gas Nitrogen.....	19

2.6.3	Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin-FTIR	22
2.6.4	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (HPLC)	24
2.6.5	Termogravimetri (TGA).....	25
2.6.6	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	26
BAB III METODOLOGI PENELITIAN		29
3.1	Alat dan Bahan.....	29
3.1.1	Alat.....	29
3.1.2	Bahan.....	29
3.2	Sintesis Padatan Katalis.....	30
3.2.1	Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	30
3.3	Karakterisasi Katalis.....	30
3.3.1	Penentuan Struktur Katalis	30
3.3.1	Penentuan Gugus Ikatan pada Katalis.....	30
3.3.2	Penentuan Suhu Kalsinasi.....	30
3.3.3	Pengukuran Luas Permukaan Katalis	30
3.3.4	Penentuan Sifat Keasaman Katalis	31
3.4	Uji Katalisis	31
3.4.1	Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol.....	31
3.4.2	Uji HPLC	32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		35
4.1	Hasil Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	35
4.2	Hasil Karakterisasi Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	39
4.2.1	Hasil Analisis Termal Katalis $MgFOH$	39
4.2.2	Hasil XRD Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Pengeringan Vakum.....	40
4.2.3	Hasil XRD Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Pengeringan Vakum dilanjutkan dengan Kalsinasi.....	43
4.2.4	Hasil FTIR Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Pengeringan Vakum.....	46
4.2.5	Hasil FTIR Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Pengeringan Vakum dilanjutkan dengan Kalsinasi.....	48
4.2.6	Hasil FTIR Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin.....	50

4.2.7 Hasil Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Nitrogen.....	54
4.3 Hasil Uji Katalisis pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol...	60
4.4 Distribusi Unsur pada Katalis MgFOH dengan SEM-EDX.....	70
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	73
5.1 Kesimpulan.....	73
5.2 Saran.....	73
DAFTAR PUSTAKA.....	75
LAMPIRAN.....	87
BIODATA PENULIS.....	109

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Pergeseran Sudut 2θ pada Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	45
Tabel 4.2	Jumlah Sisi Asam pada Katalis	52
Tabel 4.3	Luas Area dengan Metode BET	57
Tabel 4.4	Diameter Pori Katalis	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi Katalisis Model Langmuir Hinselwood dan Elay Rideal	7
Gambar 2.2	Mekanisme Reaksi Katalitik pada Katalis Heterogen.....	8
Gambar 2.3	Keasaman Brønsted pada zeolit	9
Gambar 2.4	Katalis asam Lewis pada reaksi siklisasi sitronelal	10
Gambar 2.5	Reaksi Friedel Crafts	11
Gambar 2.6	Reaksi Friedel Crafts Sintesis Senyawa Turunan Benzofuran	11
Gambar 2.7	Reaksi Friedel Crafts TMHQ dan Isofitol	12
Gambar 2.8	Tahapan preparasi dengan metode sol gel	14
Gambar 2.9	Difraktogram sinar X.....	17
Gambar 2.10	Difraktogram katalis FeF_3 / MgF_2	19
Gambar 2.11	Tipe adsorpsi isothermal	20
Gambar 2.12	Jenis histeresis grafik isothermal pada permukaan padatan	21
Gambar 2.13	Grafik adsorpsi N_2 pada katalis SSBA	22
Gambar 2.14	Interaksi piridin dengan asam Lewis dan Brønsted	23
Gambar 2.15	Penentuan keasaman katalis Al-MSU-9, Zr-beta-100, HY-15	23
Gambar 2.16	Kromatogram HPLC senyawa Formaldehida.....	25
Gambar 2.17	Reaksi dekomposisi satu tahap dengan TGA	26
Gambar 2.18	Mikrograf Permukaan Cu-EDTA/ MgF_2 7,5%	27
Gambar 2.19	Hasil EDX Katalis Cu-EDTA/ MgF_2 7,5%	27
Gambar 3.1	Reaktor untuk reaksi TMHQ dan Isofitol.....	32
Gambar 4.1	Emulsi Putih Magnesium Metoksida.....	37
Gambar 4.2	Kurva TG-DTA Katalis MgFOH	39
Gambar 4.3	Hasil Pencocokkan Katalis MgF_2 dan Mg(OH)_2 pada Database ...	41
Gambar 4.4	Difraktogram Katalis MgFOH	42
Gambar 4.5	Difraktogram Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ Pengeringan Vakum.....	43
Gambar 4.6	Difraktogram Katalis MgFOH Hasil Pengeringan Vakum yang dilanjutkan dengan Kalsinasi	44
Gambar 4.7	Difraktogram Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ Pengeringan Vakum yang dilanjutkan dengan Kalsinasi.....	46

Gambar 4.8	Spektra FTIR Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Pengeringan Vakum	47
Gambar 4.9	Spektra FTIR Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ Hasil Pengeringan Vakum yang dilanjutkan dengan Kalsinasi	49
Gambar 4.10	Spektra FTIR Katalis pada Daerah $375-700\text{ cm}^{-1}$	50
Gambar 4.11	Spektra Piridin FTIR Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	51
Gambar 4.12	Luasan Sisi Asam Brønsted dan Lewis pada Katalis	53
Gambar 4.13	Kurva Adsorpsi Desorpsi N_2 Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	55
Gambar 4.14	Konversi dan <i>Yield</i> Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	61
Gambar 4.15	Hubungan antara <i>Yield</i> dan Keasaman Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	64
Gambar 4.16	Selektivitas Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	65
Gambar 4.17	Hubungan Keasaman dan Selektivitas Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$	67
Gambar 4.18	Usulan Mekanisme Reaksi TMHQ dan Isofitol	69
Gambar 4.19	Hasil SEM dan <i>Mapping</i> Katalis $MgFOH$	70
Gambar 4.20	Hasil SEM dan <i>Mapping</i> Katalis $Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$	71
Gambar 4.21	Hasil EDX Katalis $MgFOH$ dan $Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$	72

DAFTAR LAMPIRAN

A. Skema Kerja	87
B. Data Base PDF (<i>Powder Diffraction File</i>)	89
C. Penentuan Luas Integrasi Piridin FTIR	90
D. Hasil Pengukuran S_{BET} dan Porositas Katalis	91
E. Hasil Analisis HPLC	99
F. Hasil Karakterisasi SEM-EDX	106

BAB I

PENDAHULUAN

1.1.Latar Belakang

Katalis adalah zat yang dapat mempercepat reaksi kimia tetapi tidak dikonsumsi di dalam reaksi tersebut (Atkins dkk., 2009). Katalis terlibat dalam reaksi, tetapi akan diperoleh kembali di akhir reaksi. Katalis banyak digunakan dalam industri bahan kimia, misalnya pada produksi asam sulfat, amonia, dan pengolahan minyak bumi. Menurut Ammar dkk. (2016), sekitar 85-90% produk kimia dihasilkan melalui reaksi dengan bantuan katalis. Abulais (2015) menggunakan katalis ZnO/MgF_2 pada reaksi asetilasi gliserol. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa reaksi tanpa katalis memberikan konversi 29,06% sedangkan katalis 10% ZnO/MgF_2 mampu meningkatkan konversi hampir 100%. Katalis yang digunakan dalam industri dapat berupa katalis homogen dan katalis heterogen.

Katalis homogen telah digunakan pada reaksi transesterifikasi biodiesel *rapeesed oil* menggunakan katalis NaOH dan KOH dengan yield 86 dan 88% (Hajek dkk., 2012). Das dkk. (2016) menggunakan katalis Pd(OAc)_2 pada reaksi basa schiff Suzuki Miyaura dengan yield produk 83%. Meskipun memberikan konversi dan yield yang tinggi, katalis homogen ternyata menimbulkan masalah baru. Katalis homogen diketahui mempunyai kelemahan diantaranya toksisitas tinggi, bersifat korosif dan proses reaksi membutuhkan katalis dalam jumlah banyak. Selain itu, katalis homogen memiliki fasa yang sama dengan produk sehingga pemisahannya tergolong sulit (Guignard dkk., 2002). Salah satu alternatif lain yang dilakukan adalah pengembangan katalis heterogen.

Katalis heterogen memiliki kelebihan yaitu pemisahan katalis pada media reaksi menjadi lebih mudah, sehingga tingkat kontaminasi pada produk menjadi lebih rendah. Tajbakhsh dkk (2016) menggunakan katalis CuO/H-ZSM-5 pada reaksi formilasi amina dengan yield 91% terhadap produk. Li dkk. (2016) menggunakan katalis CaO pada reaksi transesterifikasi produksi biodiesel dengan konversi 98,31%.

Selain mudah dipisahkan, katalis heterogen dapat digunakan pada reaksi yang membutuhkan suhu tinggi. A'yuni (2015) menggunakan katalis MgF_2 pada reaksi asetilasi gliserol dengan suhu reaksi 120°C . Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis MgF_2 mampu memberikan selektivitas 69,32% terhadap produk DAG.

Katalis heterogen seperti yang dilaporkan Le Page (1987) mempunyai sifat keasaman berupa asam Brønsted dan Lewis. Sifat keasaman ini mempunyai peranan penting di dalam reaksi kimia. Keasaman Brønsted berperan penting pada tahap protonasi reaktan maupun interaksi dengan ikatan π . Pada reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol sisi asam Brønsted berperan pada tahap protonasi. Akan tetapi asam Brønsted yang terlalu tinggi akan menghasilkan produk dehidrasi diisopulegil eter sehingga menurunkan selektivitas (Arvela dkk., 2004). Keasaman Lewis pada katalis heterogen terdapat pada logam penyusun kristal yang memiliki orbital kosong dan bertindak sebagai akseptor elektron. Reaksi kimia yang melibatkan katalis asam Lewis telah dilaporkan Ammar dkk. (2016) pada reaksi asilasi benzil klorida menggunakan katalis ZIF-67 dengan konversi 82,14%. Beberapa reaksi kimia membutuhkan keberadaan katalis asam Brønsted dan Lewis. Salah satu contohnya adalah reaksi alkilasi Friedel Crafts (Indrayanah, 2011). Frouri dkk. (2015) menggunakan katalis $\text{AlF}_{3-x}(\text{OH})_x$ pada reaksi alkilasi 2-metilfuran oleh asetat anhidrida. Hasil yang diperoleh menunjukkan selektivitas 80% terhadap 2-asetil-5-metilfuran.

Reaksi alkilasi Friedel Crafts dapat terjadi pada senyawa trimetilhidrokuinon dan isofitol (Kemnitz dkk., 2011). Trimetilhidrokuinon (TMHQ) merupakan senyawa aromatik yang dapat mengalami reaksi substitusi aromatik elektrofilik dengan suatu elektrofil. Produk yang diperoleh dari reaksi antara TMHQ dan isofitol dapat berupa α -tokoferol dan benzofuran. Senyawa α -tokoferol merupakan golongan vitamin E yang bermanfaat bagi kesehatan sedangkan Benzofuran seperti yang dilaporkan Mingzhang dkk. (2013) memiliki aktivitas antioksidan, antibakteri dan antikanker. Katalis yang digunakan pada reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol telah dilaporkan oleh Bonrath dkk. (2007) yang menggunakan katalis logam tanah

jarang triflata seperti $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{Tm}(\text{OTf})_3$, $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ dan $\text{Hf}(\text{OTf})_3$ dengan aktivitas tinggi pada α -tokoferol. Akan tetapi, bahan prekursor untuk sintesis katalis logam tanah jarang susah diperoleh sehingga aplikasi katalis dalam skala industri susah dilakukan. Selanjutnya Ayudianingsih (2007) menggunakan katalis Al berpendukung bentonit pada reaksi antara TMHQ dan isofitol dengan selektivitas 80% terhadap α -tokoferol. Katalis ini masih menimbulkan masalah baru yaitu problem *leaching* dengan terlepasnya logam ke larutan sehingga menyebabkan katalis menjadi tidak aktif lagi.

Katalis golongan fluorida dilaporkan memiliki stabilitas termal yang tinggi (Frouiri dkk., 2015) dan berukuran mesopori (Wojciekowska, 2005). Usboko (2011) menggunakan katalis MgF_2 pada reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol dengan selektivitas 47,10% terhadap α -tokoferol dan 2,74% terhadap benzofuran. Selektivitas produk dapat ditingkatkan dengan cara modifikasi katalis MgF_2 agar memiliki sisi asam Brønsted dan Lewis yang tinggi. Sisi asam Brønsted pada katalis dapat ditingkatkan dengan mensubstitusikan ion hidroksil pada MgF_2 menghasilkan katalis MgFOH . Keasaman Lewis pada katalis dapat ditingkatkan dengan menambahkan ion Zn^{2+} yang bersifat asam Lewis melalui metode *doping* dan diperoleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ yang selanjutnya diaplikasikan pada reaksi antara TMHQ dan isofitol.

1.2 Rumusan Masalah

Katalis MgF_2 yang merupakan katalis heterogen telah digunakan pada reaksi TMHQ dan isofitol. Permasalahan yang dihadapi adalah katalis ini masih memberikan selektivitas yang rendah terhadap produk. Menurut Troncea (2011), rendahnya selektivitas katalis MgF_2 dipengaruhi oleh keasaman Brønsted dan Lewis. Asam Brønsted pada reaksi alkilasi Friedel Crafts berperan untuk memprotonasi gugus hidroksil sehingga proses terbentuknya karbokation dapat berlangsung lebih cepat. Salah satu cara untuk meningkatkan sisi asam Brønsted pada katalis MgF_2 adalah menggantikan sebagian ion F^- dengan ion OH^- sehingga dihasilkan katalis

MgFOH. Menurut Acham dkk. (2014), substitusi ion OH^- pada katalis MgF_2 meningkatkan keasaman Brønsted. Sementara itu, *doping* logam Zn^{2+} dapat meningkatkan sisi asam Lewis menghasilkan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$. Pada penelitian ini dilakukan variasi *doping* katalis dengan nilai $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,10$ dan $0,15$. *Doping* katalis telah dilaporkan oleh Murty dkk (2004a) pada reaksi dismutasi CCl_2F_2 menggunakan katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_2$ dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x\text{F}_2$. Hasil optimum diperoleh pada variasi *doping* $x = 0,05$ untuk In dan $x=0,15$ untuk Ga.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ yang memiliki sisi asam Lewis dan Brønsted sehingga selektif terhadap produk yang dihasilkan pada reaksi TMHQ dan Isofitol.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi untuk perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya pada bidang katalis dengan menghasilkan suatu katalis heterogen yang aktif untuk reaksi TMHQ dan isofitol serta mempunyai selektivitas tinggi terhadap produk reaksi.

BAB II

KAJIAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI

2.1. Katalis

Katalis adalah zat yang dapat mempercepat reaksi kimia tetapi tidak dikonsumsi di dalam reaksi (Atkins dkk., 2009). Karena fungsinya yang sangat penting, maka penggunaan katalis menjadi kebutuhan yang sangat penting dalam berbagai industri. Kebutuhan akan katalis dalam berbagai proses industri cenderung mengalami peningkatan. Hal ini terjadi karena proses kimia yang menggunakan katalis cenderung lebih ekonomis.

Dalam mempercepat laju reaksi, katalis bersifat spesifik. Artinya suatu katalis dapat mempercepat pada reaksi tertentu saja tidak pada semua reaksi kimia. Contohnya, suatu katalis A mampu mempercepat laju reaksi pada reaksi hidrogenasi namun kurang baik jika digunakan pada reaksi oksidasi. Hal tersebut terikat erat dengan sifat fisika dan sifat kimia katalis. Dalam reaksi yang sama terdapat beberapa kemungkinan jenis material yang dapat digunakan dalam proses reaksi tersebut. Misalnya dalam reaksi hidrogenasi dapat digunakan katalis Fe, Co, Ni (Le Page, 1987).

Kualitas dari katalis yang akan digunakan dalam proses katalitik bergantung pada beberapa parameter sebagai berikut (Setyawan, 2003):

- Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan;
- Selektivitas, yaitu kemampuan katalis dalam menurunkan energi aktivasi dari salah satu spesi reaksi dari beberapa reaksi sehingga didapatkan target produk dengan jumlah optimal dengan produk samping seminimal mungkin;
- Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula;

- *Yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang terkonsumsi;
- Kemudahan regenerasi, yaitu kemampuan katalis untuk mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalitik seperti keadaan semula

Menurut Ertl dkk. (2008), secara umum katalis dikelompokkan menjadi 3 jenis, antara lain katalis homogen (fase yang sama dengan campuran reaksinya); katalis heterogen (fase yang berbeda dengan campuran reaksinya); dan katalis enzim. Katalis enzim adalah katalis yang kinerja reaksi katalitiknya berada di dalam tubuh organisme biologis, seperti enzim urease yang digunakan untuk reaksi katalitik hidrolisis urea dan enzim protease yang digunakan untuk reaksi katalitik hidrolisis protein.

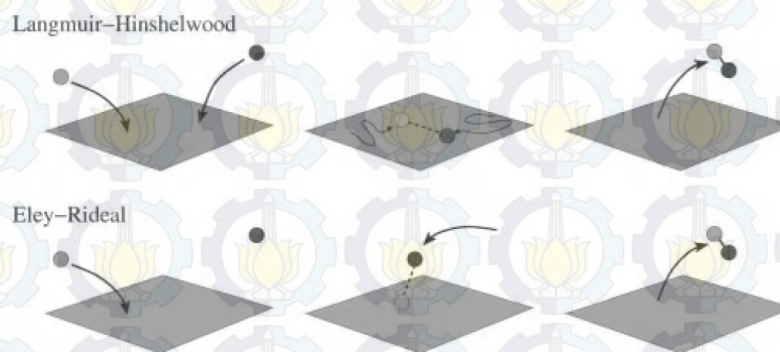
2.1.1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fase sama dengan fase reaktan dan fase produk reaksi (atau: fase katalis= fase reaksi). Katalis homogen mempunyai aktivitas dan selektivitas tinggi, tidak mudah teracuni oleh keberadaan pengotor, mudah dioperasikan, mudah dimodifikasi dan mudah untuk dipelajari (Hagen, 2006). Katalis homogen mempunyai kelemahan diantaranya sulit dipisahkan dari campuran reaksi dan membutuhkan biaya yang mahal, kurang stabil pada suhu tinggi, limbah yang dihasilkan berbahaya bagi lingkungan dan bersifat korosif. Katalisis homogen terbatas penggunaannya di industri, biasanya dalam pembuatan zat kimia khusus, obat-obatan, dan makanan; kecuali pada produksi asam asetat, proses alkilasi olefin, dan hidroformilasi (Miessler dan Tarr, 1998). Pada reaksi alkilasi Friedel Craft, katalis homogen yang pernah digunakan antara lain AlCl_3 , ZnCl_2 , CuBr_2 . Katalis homogen yang digunakan akan memprotonasi gugus hidroksil pada isophytol sehingga mempercepat pembentukan karbokation.

2.1.2. Katalis Heterogen

Katalisis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa berbeda dengan fasa reaktannya. Katalisis heterogen biasanya menggunakan katalis padatan dimana interaksi terjadi di permukaan padatan/gas atau cairan/padatan. Pusat

aktivitas katalis ada di permukaan pori padatan katalis. Agar interaksi reaktan dengan pusat aktif katalis dapat berlangsung, reaktan harus berpindah dari fasa cair ke permukaan katalis (Ertl dkk., 2008). Menurut Somorjai dan Li (2010), interaksi-interaksi reaktan terhadap permukaan katalis terbagi menjadi dua, yaitu mekanisme Langmuir-Hinshelwood dan mekanisme Eley-Rideal (Gambar 2.1). Pada mekanisme Langmuir-Hinshelwood semua reaktan berdifusi menuju permukaan katalis dan berinteraksi satu sama lain, sedangkan pada mekanisme Eley-Rideal hanya salah satu reaktan yang berdifusi menuju permukaan katalis dan berinteraksi dengan reaktan lain yang berada di fase ruah katalis.



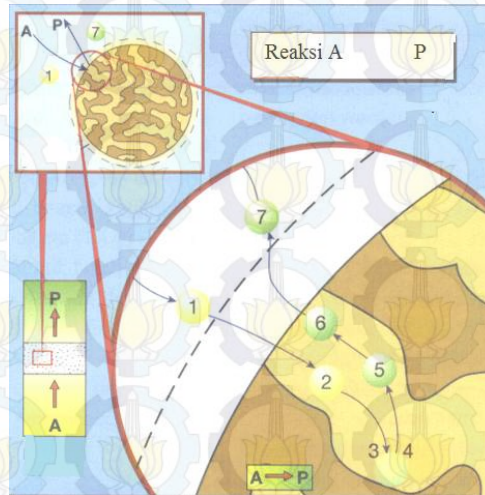
Gambar 2.1. Reaksi katalisis model Langmuir-Hinshelwood dan model Eley-Rideal pembentukan CO_2 (Deutschmann dkk., 2012).

Menurut Augustine (1996), reaksi katalisis heterogen memiliki tahapan-tahapan yang lebih kompleks dibandingkan dengan reaksi katalisis homogen. Hal ini terjadi karena pada reaksi katalisis heterogen katalis tidak terdistribusi merata ke dalam media reaksi. Tujuh tahap penting pada reaksi katalisis heterogen agar reaksi berjalan sempurna dapat diamati pada Gambar 2.2. Menurut Sheldon dan van Bekkum (2001), inti dari reaksi katalisis terjadi pada tahap keempat, akan tetapi tahap ketiga dan kelima termasuk dalam perubahan kimia, sehingga data kecepatan reaksi yang diamati melingkupi data dari ketiga tahap tersebut. Pengukuran energi aktivasi merupakan aplikasi dari kombinasi ketiga tahap tersebut. Tahap ketiga, keempat dan kelima merupakan penentu laju reaksi dengan ciri-ciri:

- a. Laju reaksi sebanding dengan massa katalis atau konsentrasi komponen aktif

- b. Laju reaksi tidak dipengaruhi oleh pengadukan
- c. Energi pengaktifan biasanya lebih besar dari 25 kJ.mol^{-1} .

1. Difusi luar
2. Difusi dalam reaktan
3. Interaksi (adsorpsi) reaktan pada katalis
4. Reaksi permukaan pembentukan produk
5. Desorpsi produk
6. Difusi dalam dari produk
7. Difusi luar produk



Gambar 2.2. Mekanisme reaksi katalitik pada katalis heterogen (Fonds der Chemischen Industrie, 1996).

Pembentukan ikatan kimia antara adsorbat dalam hal ini dengan permukaan katalis dan pemutusan ikatan tersebut pada langkah berikutnya merupakan langkah utama dalam katalisis heterogen. Ikatan kimia yang terlalu lemah mengakibatkan absorpsi kimia tidak akan terjadi, sedangkan ikatan terlalu kuat mengakibatkan desorpsi akan sukar terjadi (Panjoto dan Endang, 2007).

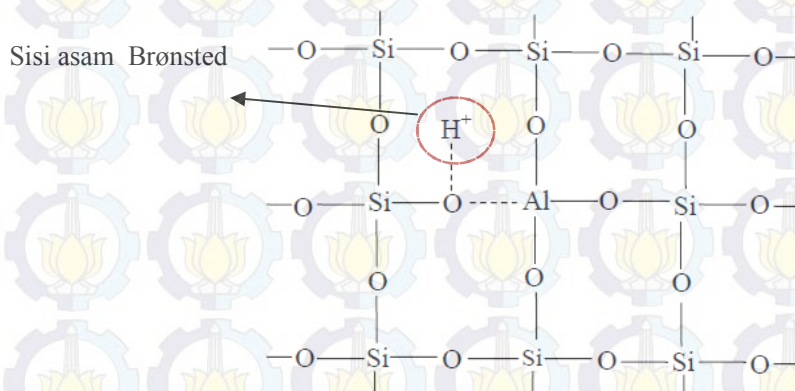
Proses katalisis berhubungan dengan luas permukaan katalis yang dapat berfungsi sebagai situs adsorpsi. Adsorpsi pada permukaan katalis agar dapat berlangsung harus mempunyai energi aktivasi yang relatif rendah dan mampu membentuk spesies permukaan yang reaktif. Reaksi dilakukan sesuai dengan energi yang dibutuhkan untuk pemutusan ikatan yang dihasilkan dari pembentukan ikatan yang sesuai. Energi yang terlalu besar dalam suatu reaksi akan berpengaruh terhadap pemutusan ikatan yang mengakibatkan pembentukan ikatan yang tidak diharapkan sedangkan energi yang terlalu kecil kurang mendukung proses pemutusan ikatan karena energi yang dibutuhkan tidak memadai (Thomas dan Thomas, 1997).

2.1.3. Keasaman Katalis

Sifat keasaman dari suatu katalis sangat mempengaruhi aktivitas dan selektivitas dari kinerja katalis. Sifat keasaman dari katalis untuk reaksi alkilasi adalah asam Brønsted dan asam Lewis.

Dalam kimia, teori Brønsted-Lowry adalah teori mengenai asam basa yang digagaskan oleh Johannes Nicolaus Brønsted dan Thomas Martin Lowry pada tahun 1923 secara terpisah. Dalam teori ini, asam Brønsted didefinisikan sebagai sebuah molekul atau ion yang mampu melepaskan atau "mendonorkan" kation hidrogen (proton, H^+), dan basa Brønsted sebagai spesi kimia yang mampu menarik atau "menerima" kation hidrogen (Atkins dkk., 2009).

Katalis, khususnya katalis padat, dapat dikatakan memiliki sifat keasaman Brønsted jika saat di dalam sistem larutan katalis tersebut akan terdisosiasi pada permukaannya dan menghasilkan proton terhidrasi. Reaktan yang memiliki sifat akseptor proton akan terdeprotonasi pada permukaan katalis sehingga menyebabkan struktur reaktan tidak dalam keadaan stabil dan menurunkan energi aktivasi saat terjadi reaksi kimia dengan reaktan lain. Contoh keasaman Brønsted pada katalis padat ditunjukkan pada Gambar 2.3 (Devadas, 2006).



Gambar 2.3. Keasaman Brønsted pada Zeolit (Devadas, 2006).

Pada beberapa reaksi kimia, keasaman Brønsted berperan penting pada tahap protonasi reaktan maupun interaksi dengan ikatan pi. Pada reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol sisi asam Brønsted berperan pada tahap protonasi.

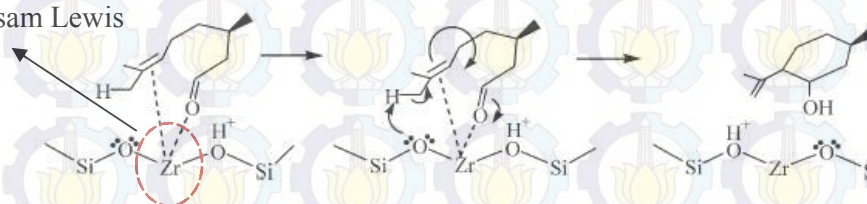
Akan tetapi keasaman Brønsted yang terlalu tinggi akan menghasilkan produk dehidrasi diisopulegil eter sehingga menurunkan selektivitas (Arvela dkk., 2004).

Katalis asam Bronsted telah digunakan pada reaksi alkilasi Friedel Craft diantaranya $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, NaHSO_4 (Rafiee dkk., 2015) pada alkilasi benzhydrol. Asam Bronsted berperan untuk protonasi gugus hidroksil membentuk karbokation.

Asam menurut Lewis adalah penerima pasangan elektron sedangkan basa adalah donor pasangan elektron. Definisi yang dikemukakan oleh Gilbert N. Lewis ini dapat mencakup asam yang tak mengandung hidrogen atau proton yang dapat dipindahkan, seperti FeCl_3 . Definisi Lewis dapat pula dijelaskan dengan Teori orbital molekul. Secara umum, suatu asam dapat menerima pasangan elektron pada orbital kosongnya yang paling rendah (LUMO) dari orbital terisi yang tertinggi (HOMO) dari suatu basa. Jadi, HOMO dari basa dan LUMO dari asam bergabung membentuk orbital molekul ikatan (Miessler, 1998).

Keasaman Lewis pada katalis heterogen terjadi pada logam penyusun kristalnya memiliki orbital kosong yang bertindak sebagai akseptor elektron, sehingga menyebabkan adanya interaksi kimia secara koordinasi antara logam penyusun katalis dengan reaktan yang bersifat donor elektron dengan menyumbangkan sepasang elektron bebasnya. Contoh katalis asam Lewis adalah Zirkonium zeolit beta pada reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol (Yongzhong dkk., 2005) seperti pada Gambar 2.4.

Sisi asam Lewis



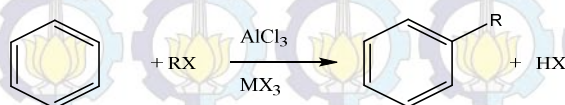
Gambar 2.4. Katalis asam Lewis pada reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol (Yongzhong dkk., 2005)

Sifat asam Lewis pada reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol yang ditampilkan pada Gambar 2.4 dihasilkan dari logam Zr yang mempunyai orbital kosong sehingga dapat berperan sebagai akseptor pasangan elektron dari ikatan pi dan atom oksigen yang nukleofilik. Selain logam Zr, katalis asam Lewis yang

berperan pada reaksi alkilasi Friedel Craft antara lain ZnO dan MgF_2 (Wahyuni, 2011), Cu_2Eu (Zhang dkk., 2014), Zr-KIT-5 (Ramanathan dkk., 2015) dan kompleks Cu naftol (Kumari dkk., 2015).

2.2. Reaksi Alkilasi Friedel Crafts

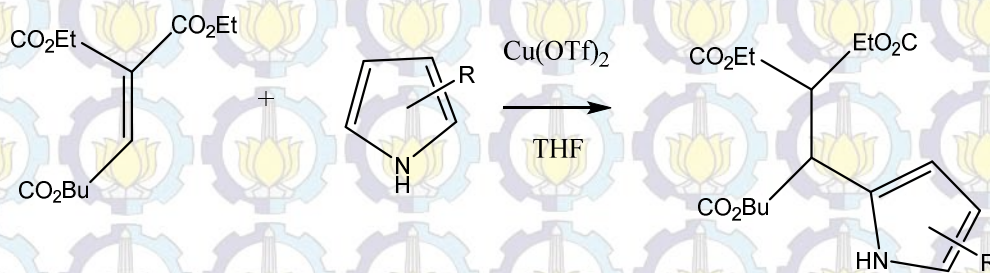
Reaksi Friedel Crafts merupakan reaksi substitusi aromatik elektrofilik dengan gugus alkil atau asil. Reaksi ini dikembangkan oleh ahli kimia Perancis Charles Friedel dan ahli kimia Amerika James Crafts pada tahun 1877. Mekanisme reaksi umum reaksi Friedel Crafts adalah sebagai berikut :



Gambar 2.5. Reaksi Friedel Crafts (Fessenden dan Fessenden, 1996)

Dengan, $x = \text{Cl}$ atau Br dan alkil $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ dan $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Sedangkan gugus asil dapat berupa $-\text{COH}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COC}_6\text{H}_5$. Reaksi alkilasi Friedel Crafts terdiri dari tiga tahapan reaksi yaitu (1) pembentukan elektrofil dari suatu karbokation, (2) serangan elektrofilik pada cincin aromatik benzena dan (3) eliminasi ion hidrogen. Yamazaki dkk. (2009) telah mengembangkan senyawa turunan benzofuran melalui reaksi alkilasi Friedel Crafts. Reaksi pembentukan dapat dilihat pada Gambar 2.6.



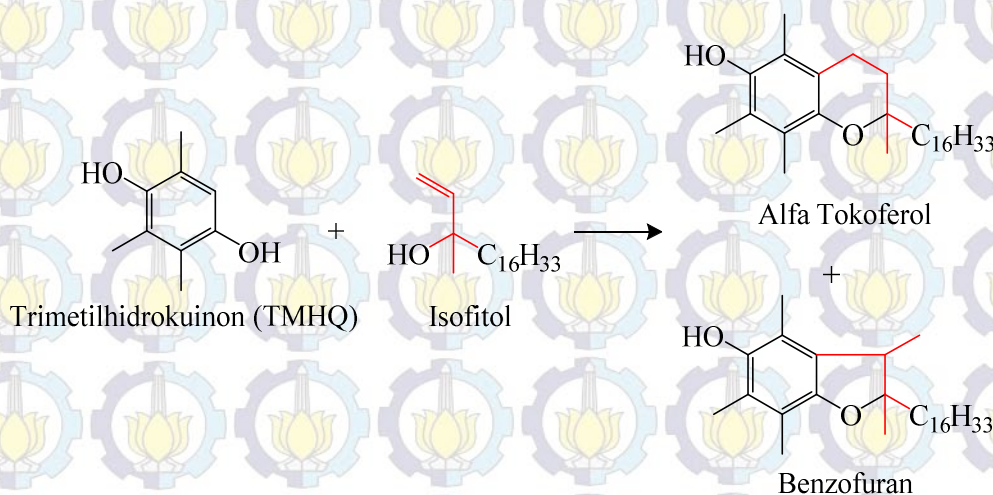
$\text{R}_1 = \text{Me, H, Et; R}_2 = \text{Ph, 3,5-diOMe-C}_6\text{H}_3$

Gambar 2.6 Reaksi alkilasi Friedel Crafts Etenatrikarboksilat dan Pirol (Yamazaki dkk., 2009).

2.2.1. Reaksi antara Trimetilhidrokuinon dan Isofitol

Trimetilhidrokuinon (TMHQ) merupakan senyawa aromatik sehingga dapat mengalami substitusi aromatik elektrofilik dengan isofitol. Arifiyana (2013)

dan Rahmawati (2013) telah mensintesis senyawa α -tokoferol dari trimetilhidrokuinon dan isofitol tanpa melibatkan banyak tahapan reaksi. Selain itu reaksi dilakukan pada suhu 65°C dengan waktu reaksi 3 jam. Reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol ditampilkan pada Gambar 2.7. Selain dihasilkan α -tokopherol produk lain yang dapat terbentuk adalah benzofuran (Indrayanah, 2012; Setyawati, 2010).



Gambar 2.7. Reaksi Alkilasi Friedl Crafts TMHQ dan IP (Kemnitz dkk., 2011)

Senyawa α -tokoferol adalah salah satu senyawa dalam golongan vitamin E. Pada manusia dan hewan, α -tokoferol merupakan nutrisi mikro yang memiliki fungsi penting dalam menjaga kestabilan membran sel (Finkelshtein dkk., 2016). Selain itu, α -tokoferol memiliki kemampuan antioksidan, sehingga banyak dimanfaatkan dalam berbagai industri. Penggunaan α -tokoferol telah dilakukan pada industri makanan, farmasi dan kosmetik (Gömöry dkk., 2011). Sementara itu, benzofuran merupakan senyawa heterosiklik yang terdiri dari cincin benzena dan furan yang bergabung. senyawa turunan benzofuran sangat potensial dalam bidang kesehatan diantaranya sebagai antioksidan, antimikroba (Karim dkk., 2015), antituberkulosis, antifungal, antitumor (Pratima dkk., 2014), antivirus seta sebagai inhibitor (Marquez dkk., 2016). Senyawa heterosiklik turunan benzofuran juga dapat membentuk kompleks dengan logam Rutenium (II) sehingga dapat diaplikasikan untuk menentukan morfologi sel (*sel imaging*) (Xu dkk., 2016).

Menurut Li dkk. (2014), reaksi alkilasi Friedel Crafts dapat dipercepat dengan bantuan katalis asam.

2.3. Katalis Untuk Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol

Katalis merupakan salah satu faktor yang berperan pada reaksi kimia dengan cara mengurangi energi aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Katalis yang umum digunakan untuk reaksi alkilasi Friedel Craft TMHQ dan isofitol adalah katalis asam baik katalis homogen maupun heterogen. Katalis homogen yang pernah digunakan antara lain ZnCl_2 (Li dkk., 2014), FeSO_4 (Zheng, 2016) dan kompleks Cu naftol (Kumari dkk., 2015). Akan tetapi katalis homogen bersifat toksik dan memiliki fasa yang sama dengan produk sehingga sulit dipisahkan.

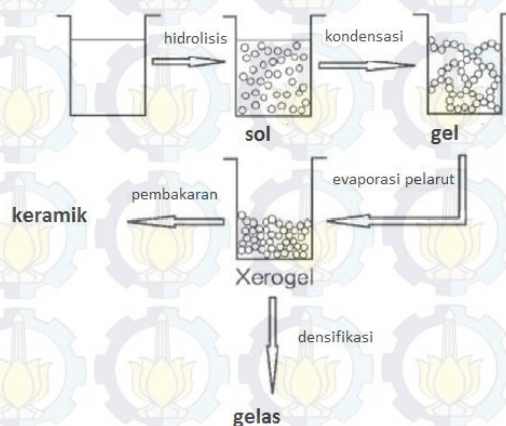
Katalis golongan fluorida telah digunakan pada reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol. Coman dkk. (2008) menggunakan katalis AlF_3 pada reaksi antara TMHQ dan isofitol. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis HS-AlF_3 memberikan yield nol pada α -tokoferol. Usboko (2011) telah menggunakan katalis MgF_2 dengan selektivitas sekitar 47,10% terhadap α -tokoferol. Selektivitas katalis MgF_2 semakin meningkat hingga 90% terhadap α -tokoferol jika ditambahkan pendukung Cu-EDTA melalui metode impregnasi. Akan tetapi luas permukaan katalis dengan metode impregnasi sangat kecil. MgF_2 merupakan material support (penyangga) yang memiliki sisi asam Brønsted pada permukaannya (Murthy dkk., 2004). MgF_2 seperti yang dilaporkan Wojciekowska (2003), mempunyai diameter pori $\pm 160 \text{ \AA}$ dan berada pada daerah mesopori, serta memiliki sisi asam Lewis dan dalam jumlah kecil. Nilai konversi dan selektivitas terhadap produk dapat ditingkatkan dengan menambah sisi asam Brønsted dan Lewis pada katalis MgF_2 . Fellenz dkk. (2012) menggunakan katalis asam Bronsted dan Lewis Fe/MCM-41 untuk reaksi isomerisasi α -pinena. Hasil yang diperoleh menunjukkan tingkat selektivitas yang tinggi terhadap produk dengan nilai konversi 70%. Sisi asam Bronsted pada katalis dapat ditingkatkan dengan mensubstitusikan ion hidroksil pada MgF_2 menghasilkan katalis MgFOH . Keasaman Lewis pada katalis dapat ditingkatkan dengan menambahkan ion logam

yang bersifat asam Lewis melalui metode *doping*. Menurut Scholz dkk. (2011), MgFOH dapat disintesis dengan cara membuat variasi rasio molar Mg : F yang direaksikan dengan HF aqueous 48% melalui metode sol gel.

2.4. Metode Sol Gel

Proses sol gel dapat didefinisikan sebagai proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah, dimana dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinyu (gel) (Fernandez, 2011). Menurut Perego dan Villa (1997), metode sol gel memiliki beberapa keuntungan yaitu, (1) prosesnya menggunakan suhu rendah, (2) biaya rendah, (3) kemurnian dan homogenitas tinggi, (4) kemampuan pembentukan yang baik, (5) fabrikasi yang mudah pada material berpori, dan (6) pengontrolan luas permukaan, volume pori serta distribusi ukuran pori yang baik.

Prekursor yang biasa digunakan dalam metode ini umumnya logam-logam anorganik atau senyawa logam organik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti logam alkoksida ($M(OR)_z$), dimana R menunjukkan gugus alkil (C_nH_{2n+1}). Logam alkoksida banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air (Rüdiger dkk., 2007). Metoda sol gel sendiri meliputi hidrolisis, kondensasi, pematangan, dan pengeringan seperti terlihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Tahapan Preparasi dengan Metode Sol Gel (sumber : Fernandez, 2011).

Pada tahap pertama logam prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid. Hidrolisis menggantikan ligan (-OR) dengan gugus hidroksil (-OH) dengan reaksi sebagai berikut:



Tahapan selanjutnya adalah kondensasi. Pada tahapan ini terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Pada berbagai kasus, reaksi ini juga menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol dengan persamaan reaksi secara umum adalah sebagai berikut:



Setelah reaksi hidrolisis dan kondensasi, dilanjutkan dengan proses pematangan gel yang terbentuk. Proses ini lebih dikenal dengan proses *aging*. Pada proses pematangan ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan. Tahapan terakhir adalah proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan untuk mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi (Fernandez, 2011).

2.5 Doping Logam Pada Katalis Magnesium Hidroksifluorida

Doping merupakan salah satu proses sintesis yang dilakukan dengan cara mencampurkan secara langsung prekursor yang digunakan dengan perbandingan komposisi tertentu yang bertujuan untuk mengubah atau memperbaiki sifatnya. Perbedaan *doping* dengan metode sintesis impregnasi adalah dalam proses pencampuran antara logam katalis dengan pendukung katalis (Perego, 1997). Pada *doping* katalis, logam dicampurkan saat membuat senyawa kerangka utama, sedangkan pada impregnasi, larutan prekursor fasa aktif dikontakkan dengan pendukung katalis yang terlebih dahulu terbentuk (Campanatti dkk., 2003). Metode *doping* dilakukan agar stabilitas katalis lebih tinggi sehingga aktivitas dan selektivitas dapat bertahan lebih lama (Ertl dkk., 1997).

Devi (2011) menguji aktivitas katalis NiO , MgF_2 , dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ dalam sintesis vitamin E. Semakin meningkatnya *doping* Ni dalam MgF_2 maka kristalinitas MgF_2 menurun dan semua $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{F}_2$ tidak memunculkan puncak NiO . Hasil penelitian menunjukkan asam Lewis dan Bronsted terdeteksi pada MgF_2 . Keasaman semakin meningkat dengan semakin bertambahnya *doping* Ni dalam MgF_2 tetapi berbeda dengan luas permukaan (S_{BET}) yang semakin menurun dengan bertambahnya *doping* Ni dalam MgF_2 . Penelitian selanjutnya yang dilakukan Arifiyana (2013) mengenai pengaruh *doping* Fe terhadap struktur $\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ dimana semakin banyak Fe yang di-*doping* warna katalis semakin merah bata. Selain itu, *doping* Fe menunjukkan pergeseran intensitas pada $2\theta = 28,25$; $47,0$ dan $55,78^\circ$. Hal ini berarti *doping* logam mempengaruhi intensitas puncak senyawa yang di-*doping*.

Pada penelitian ini logam Zn di-*doping* pada katalis MgFOH . Seng merupakan salah satu unsur kimia dengan simbol Zn, nomor atom 30, dan menempati tempat pertama pada golongan IIB unsur transisi di dalam tabel periodik unsur. Seng secara umum memiliki keadaan oksidasi +2. Ketika senyawa dengan keadaan oksidasi +2 terbentuk, elektron pada elektron terluar s akan terlepas, dan ion Seng yang terbentuk akan memiliki konfigurasi $[\text{Ar}] 3d^{10}$. Seng bersifat diamagnetik dan hampir tak berwarna. Jari-jari ion seng dan magnesium juga hampir identik dimana jari-jari ionik Zn sebesar 86 pm sedangkan Mg 88 pm pada bilangan koordinasi 6 (Huheey, 1993). Oleh karena itu, *doping* Zn pada katalis MgFOH tidak mempengaruhi struktur kristal.

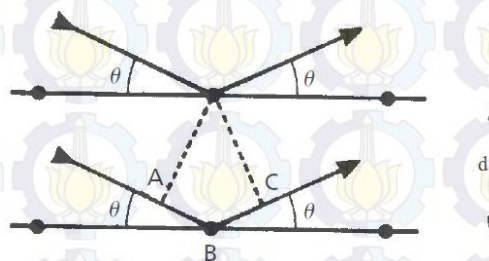
Zn dalam bentuk ZnCl_2 atau ZnBr_2 merupakan katalis konvensional pada reaksi alkilasi Friedel Crafts. Li dkk. (2014) menggunakan katalis ZnCl_2 pada reaksi alkilasi Friedel Craft senyawa Indol dan β -nitrostirena mampu meningkatkan yield produk hingga 89%. Akan tetapi katalis ini adalah katalis homogen sehingga tingkat kontaminasi pada produk reaksi cukup besar dan sulit dipisahkan. *Doping* Zn pada katalis MgFOH diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalitik reaksi alkilasi Friedel Craft antara TMHQ dan isofitol. *Doping* logam juga pernah dilaporkan Hu dkk. (2010) pada katalis $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{TaO}_3$ yang

diaplikasikan pada reaksi fotokatalis dengan variasi x antara 0 sampai 0,2. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan struktur kubik pada nilai $x < 0,15$, sedangkan ketika nilai $x > 0,15$ terjadi perubahan struktur katalis dan terbentuk $K_2Ta_2O_6$ yang menurunkan aktivitas fotokatalitik. Hal ini menunjukkan bahwa tingginya *doping* ion logam pada katalis mempengaruhi struktur katalis yang dihasilkan. Produk katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ serta aktivitas katalitiknya dapat diketahui dengan bantuan instrumen.

2.6 Instrumentasi

2.6.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X merupakan teknik karakterisasi untuk memperoleh informasi tentang struktur kristal padatan, komposisi, dan keadaan material polikristalin. Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan sinar-X yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal maka sinar tersebut akan dipantulkan. Difraksi sinar X hanya akan terjadi pada sudut tertentu sehingga akan menghasilkan suatu pola tertentu. Pengukuran kristalinitas relatif dilakukan dengan membandingkan intensitas puncak pada sudut tertentu antara sampel dan standar (Williard dkk., 1988).



Gambar 2.9. Difraksi sinar X (Hammond, 2009)

Hukum Bragg diturunkan dengan mengacu pada Gambar 2.9 yang menunjukkan kristal sederhana dengan satu atom pada setiap titik kisi. Jalur yang berbeda antara gelombang dipantulkan oleh atom yang berdekatan bidang kisi dari jarak d_{hkl} ditunjukkan dengan :

$$n \cdot \lambda = (AB + BC) = 2d \sin \theta ; n = 1, 2, \dots$$

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

Di dalam kisi kristal, tempat kedudukan sederetan ion atau atom disebut bidang kristal. Bidang kristal ini akan memantulkan sinar X yang datang. Posisi dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks miller. Setiap kristal memiliki bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinari sinar X pada analisis XRD akan memberikan difraktogram yang khas pula. Dari data XRD yang diperoleh, dilakukan identifikasi puncak difraksi XRD dengan cara mencocokkan puncak yang ada dengan standar JCPDS (*Joint Committee Powder Diffraction Standar*).

Difraksi sinar X dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal dengan fase tertentu. Penentuan merujuk pada puncak-puncak utama difraktogram melalui pendekatan persamaan Debye Scherrer yang dirumuskan pada Persamaan 2.1 (Prasetyoko dkk., 2016).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad 2.1$$

Keterangan :

D = ukuran kristal

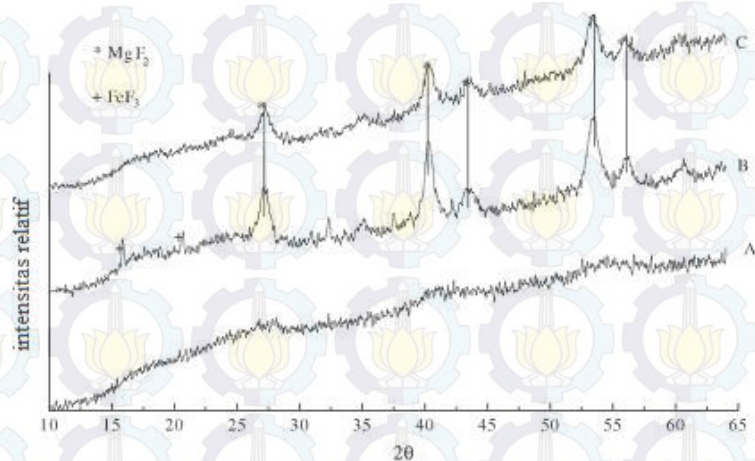
λ = panjang gelombang dari sinar X (1,54056 Å)

B = nilai dari *Full Width at Half Maximum* (FWHM) (rad)

θ = sudut difraksi (derajat)

Selain untuk karakterisasi suatu mineral / kristal, kegunaan dan aplikasi XRD adalah membedakan antara material yang bersifat kristal dengan amorf, penentuan dimensi-dimensi sel satuan, menentukan struktur kristal dan analisis kuantitatif dari mineral. Pola difraksi sinar-X yang dihasilkan dari suatu material kristal adalah khas, tergantung pada struktur kristal dan atom-atom penyusunnya.

Contoh difraktogram katalis FeF_3 berpendukung MgF_2 dapat dilihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10. Difraktogram katalis $\text{FeF}_3 / \text{MgF}_2$ dengan prekursor A = Besi(III) sulfat, B= Besi (III) metoksida dan C= Besi(III) klorida (Murty dkk., 2004).

2.6.2 Adsorpsi Gas Nitrogen

Pengukuran luas permukaan suatu material padatan dapat dilakukan dengan metode adsorpsi gas nitrogen yang pada umumnya menggunakan teori isoterm BET (Brunauer, Emmet, Teller). Teori BET merupakan pengembangan dari teori Langmuir yang didasarkan pada pembentukan lapisan monolayer. Saat terjadi kesetimbangan adsorpsi, setelah terbentuk lapisan adsorbat pada daerah monolayer, maka akan terbentuk lapisan kedua sebagai lapisan multilayer dimana banyaknya konsentrasi adsorbat yang terserap dinyatakan dengan P/P_0 . Sehingga akan diperoleh persamaan regresi pada keadaan setimbang antara laju adsorpsi dan desorpsi pada Persamaan 2.2.:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \frac{P}{P_0} \quad 2.2$$

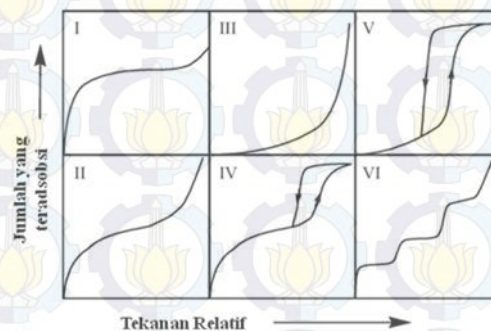
dimana V adalah jumlah gas yang teradsorpsi pada tekanan P (cm^3), V_m adalah jumlah gas dalam monolayer (cm^3), P adalah tekanan uap dari adsorbat (atm); P_0 adalah tekanan uap murni dari adsorbat P_0 dan C adalah konstanta (Prasetyoko dkk., 2016). Jika persamaan 2.2 diasumsikan sebagai persamaan regresi linier

$y=ax+b$, maka akan dapat ditentukan nilai V_m dan luas permukaan spesifik dapat dihitung berdasarkan persamaan 2.3.

$$SA = \frac{V_m}{0,0224} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-18} \quad 2.3$$

dimana SA adalah luas permukaan padatan; N adalah bilangan Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ partikel/mol); A_m adalah luas sebaran N_2 ($16,2 \text{ \AA}$) dan V_m adalah volume adsorbat (cm^3) per gram padatan (Prasetyoko dkk., 2016).

Berdasarkan hasil adsorpsi-desorpsi gas nitrogen yang dilakukan pada suhu 77 K dihasilkan 6 tipe grafik isothermal adsorpsi berdasarkan IUPAC (Gambar 2.11).

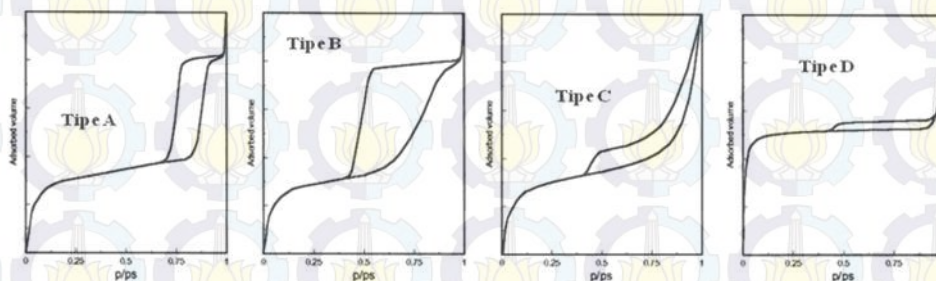


Gambar 2.11. Tipe adsorpsi isothermal berdasarkan IUPAC (Song, 2003)

Tipe I khas untuk keadaan kemisorpsi isothermal yang hanya terbentuk lapisan monolayer dan fisisorpsi gas pada suatu padatan mikropori. Tipe II merupakan adsorpsi pada suatu padatan non pori. Tipe III merupakan adsorpsi pada padatan non pori tetapi terlihat adanya gaya kohesi antara adsorbat dengan adsorben. Tipe IV merupakan adsorpsi yang terjadi pada suatu padatan mesopori dimana ditunjukkan dengan adanya histerisis antara grafik adsorbat dengan adsorben yang disebabkan karena adanya proses kondensasi di dalam pori. Tipe V mirip dengan interaksi adsorpsi pada tipe III, hanya saja terdapat histerisis pada grafik adsorpsi-desorpsi yang disebabkan proses adsorpsi berlangsung pada padatan mesopori dan terjadinya kondensasi pada tekanan tinggi. Tipe VI memperlihatkan adanya interaksi adsorpsi secara fisisorpsi dimana terbentuk

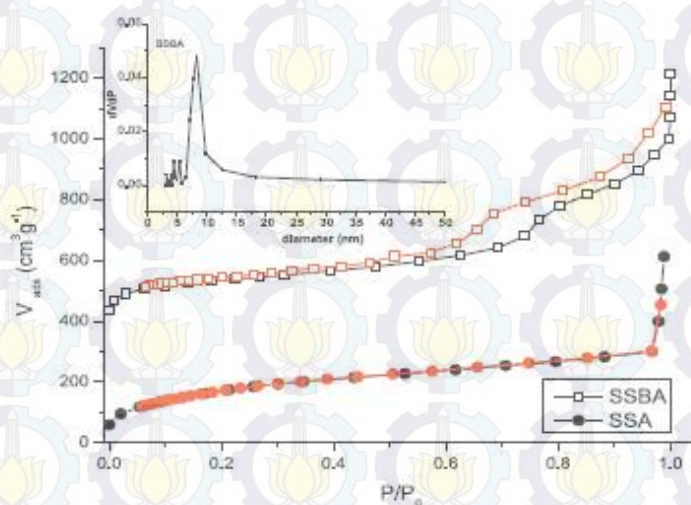
lapisan multilayer pada adsorbat. Pada analisa permukaan suatu padatan katalis, hanya grafik isoterm yang memiliki *loop histerisis* yang muncul dimana tipe tersebut merupakan ciri khas dari padatan mesopori yang mengalami kondensasi di dalam pori. Tingkat histerisis dari grafik isoterm menunjukkan bentuk dan karakter dari pori yang merupakan sisi aktif katalis padat.

Menurut Leofanti dkk.(1998) terdapat empat jenis grafik isoterm yang memiliki histerisis pada analisa area permukaan suatu padatan katalis (Gambar 2.12). Grafik tipe A dan B menggambarkan bentuk pori yang dilalui gas berbentuk silinder. Histerisis pada grafik tipe A lebih kecil dibandingkan tingkat histerisis pada grafik tipe B, hal ini berbanding terbalik menunjukkan bahwa distribusi ukuran dan bentuk pori pada grafik tipe A lebih besar dibandingkan pada grafik tipe B. Pada grafik tipe C dan D menggambarkan bentuk pori yang tersusun atas gumpalan-gumpalan dari partikel yang membentuk celah. Sama halnya seperti tipe A dan B, grafik isoterm tipe D menunjukkan keseragaman distribusi ukuran dan bentuk pori yang lebih seragam dibandingkan grafik isoterm tipe C.



Gambar 2.12. Jenis histerisis grafik isoterm pada analisis permukaan padatan katalis (Wang dkk., 2012)

Contoh dari grafik isotermal hasil analisis area permukaan pada katalis SSBA menggunakan aliran gas N_2 ditunjukkan pada Gambar 2.13 dimana berdasarkan bentuk dan tingkat histerisisnya grafik isotermal tersebut menunjukkan *loop histeresis* tipe IV dan berukuran mesopori sedangkan katalis SSA berukuran mikropori.



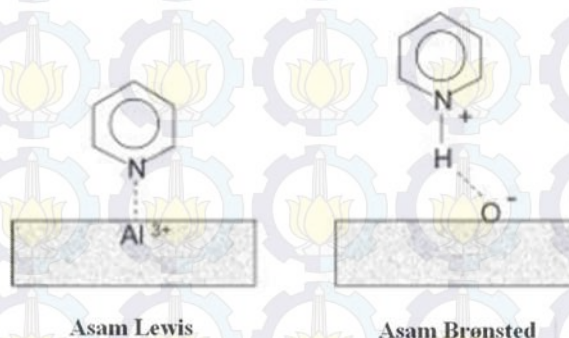
Gambar 2.13. Grafik adsorpsi isothermal N_2 pada SSBA (Testa dkk., 2013)

2.6.3 Penentuan Sifat Keasaman Katalis dengan Adsorpsi piridin – FTIR

Metode analisis keasaman permukaan suatu padatan pada umumnya menggunakan molekul basa yang akan berinteraksi dengan sisi asam di permukaan padatan. Vibrasi ikatan antara atom penyusun molekul basa dengan sisi asam padatan akan teramati oleh detektor spektrofotometer FTIR dan memunculkan hasil puncak spektra pada bilangan gelombang tertentu (Layman dkk., 2003).

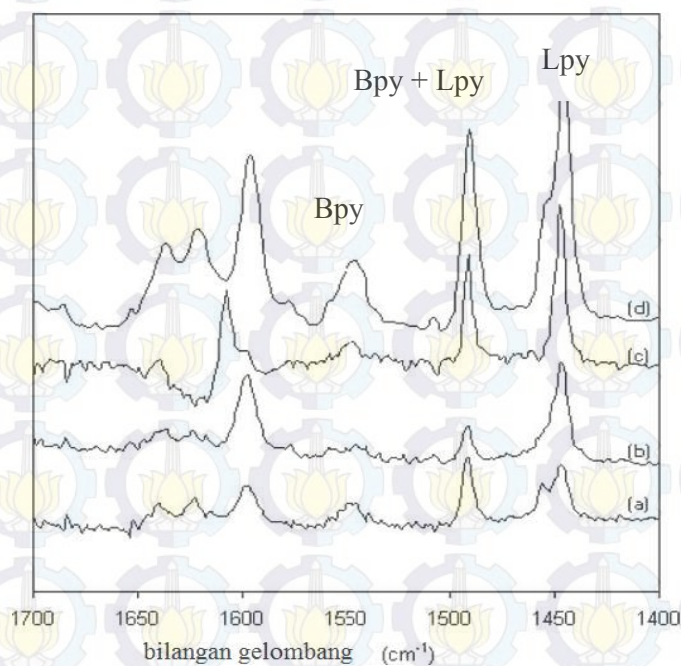
Piridin merupakan molekul yang dapat digunakan sebagai *probe* molekul pada aplikasi spektroskopi IR karena memiliki sifat basa Brønsted dan Lewis sehingga dapat digunakan untuk menentukan sifat keasaman padatan katalis. Pada Gambar 2.14 dapat dilihat bahwa adanya pasangan elektron bebas yang dimiliki atom N pada piridin menyebabkan terjadinya interaksi secara koordinasi dengan orbital kosong pada atom logam (sisi asam Lewis) dan atau dengan proton yang dihasilkan pada permukaan katalis (sisi asam Brønsted) sehingga membentuk ion piridinium. Interaksi antara piridin dengan permukaan katalis menyebabkan vibrasi cincin piridin yang muncul pada bilangan gelombang $1440\text{--}1452\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya sisi asam Lewis atau $1550\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan

adanya sisi asam Brønsted, atau juga pada puncak 1490 cm^{-1} yang menunjukkan adanya kedua sisi asam Lewis dan Brønsted.



Gambar 2.14. Interaksi piridin dengan asam Lewis dan asam Brønsted (Layman, 2003).

Yongzhong dkk. (2008) menguji sifat keasaman katalis Al-MSU-9, Al-MSU-50, Zr-beta-100, dan HY-15. Hasil yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15. Penentuan keasaman katalis (a) HY-15, (b) Zr-beta-100, (c) Al-MSU-50 dan (d) Al-MSU-9 (Yongzhong dkk., 2005).

Berdasarkan spektra IR pada Gambar 2.15, terlihat perbedaan antara situs asam Brønsted dan Lewis dimana pita serapan muncul pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi pada interaksi *probe* piridin dengan situs asam lewis pada logam penyusun padatan dan pada bilangan gelombang $1550\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi pada interaksi *probe* piridin dengan situs asam Brønsted yang telah berinteraksi pula dengan gugus OH.

2.6.4 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

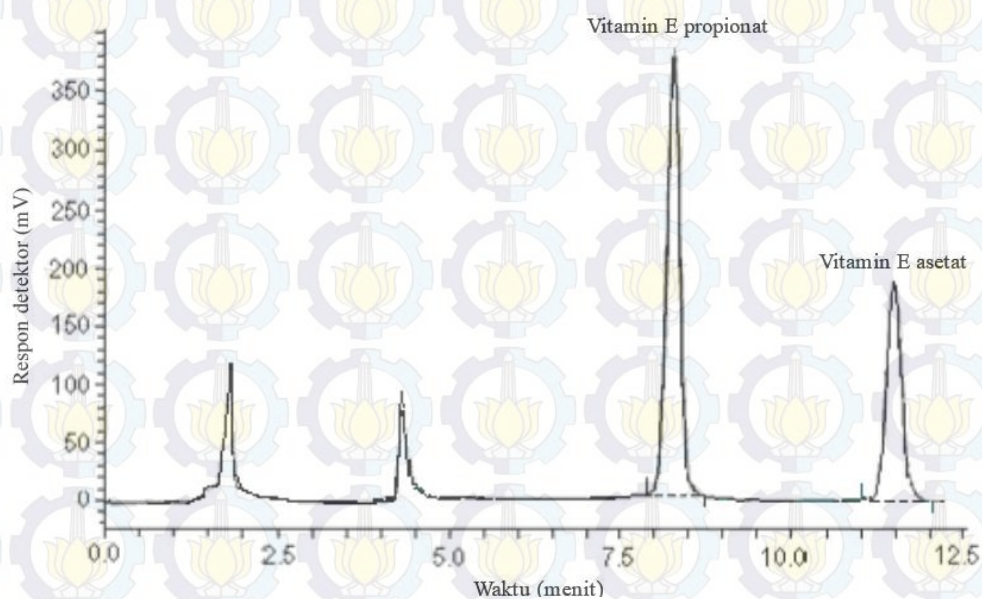
HPLC merupakan kromatografi cair modern yang efisiensinya sama dengan kromatografi gas. HPLC mirip dengan kromatografi kolom konvensional. Perbedaannya terletak pada ukuran kolom yang lebih kecil sehingga waktu retensinya singkat dan analisis berlangsung cepat. HPLC mempunyai ketepatan dan ketelitian tinggi serta pelarut dan kolom dapat dipakai berulang kali (Supriyanto, 2005).

Prinsip pemisahan HPLC adalah perbedaan kecepatan migrasi dari komponen-komponen dalam sampel yang terjadi karena adanya perbedaan keseimbangan distribusi dalam fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam adalah cairan yang terikat pada padatan atau gugus organik yang terikat pada padatan. Zat padat bertindak sebagai pendukung fasa diam. Fasa diam dibuat dengan mereaksikan organik klorosilan dengan gugus hidroksil yang reaktif dalam silika. Umumnya gugus fungsi senyawa organik mengandung rantai lurus oktil (C-8) atau oktadesil (C-18). Fase diam yang terikat pada zat padat dialiri oleh fasa gerak yang membawa komponen. Komponen akan terdistribusi pada kedua fasa, komponen yang lebih larut pada fasa diam akan terelusi lebih lama.

Berdasarkan kepolaran fasanya, kromatografi partisi HPLC dibedakan menjadi dua macam yaitu kromatografi fasa normal dan kromatografi fasa terbalik (*reverse phase chromatography*). Kromatografi fasa normal yaitu kromatografi partisi dengan fasa diam bersifat polar dan fasa gerak bersifat nonpolar. Sedangkan kromatografi fasa terbalik menggunakan fasa diam bersifat nonpolar dan fasa gerak bersifat polar (Knox dkk., 1989).

Ada beberapa cara untuk mendeteksi substansi yang telah melewati kolom. Metode umum yang mudah dipakai untuk menjelaskan yaitu penggunaan serapan ultra-violet.

Output akan direkam sebagai rangkaian puncak-puncak, dimana masing-masing puncak mewakili satu senyawa dalam campuran yang melalui detektor dan menyerap sinar UV. Luas area di bawah puncak sebanding dengan jumlah analit yang melalui detektor, dan luas area ini dapat dihitung secara otomatis melalui layar komputer. Gambar 2.16 merupakan contoh kromatogram HPLC pada pemisahan vitamin E (α -tokoferol) propionat dan vitamin E asetat. Perbedaan waktu retensi disebabkan oleh perbedaan kepolaran pada kedua senyawa. Adapun kolom yang digunakan adalah C-18 dengan fasa gerak metanol. Vitamin E asetat lebih bersifat polar dibanding vitamin E propionat sehingga interaksi dengan fasa diam lebih lama dan akan muncul pada waktu retensi yang lebih lama.

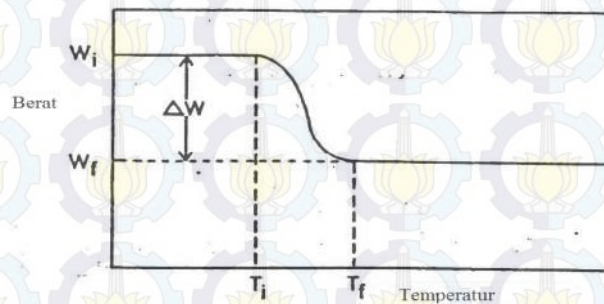


Gambar 2.1 Kromatogram HPLC pada pemisahan vitamin E propionat dan vitamin E asetat (Woollard dkk., 2016).

2.6.5 Termogravimetri Analysis (TGA)

Termogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu ataupun waktu. Hasilnya biasanya berupa

rekaman diagram yang kontinu. Reaksi dekomposisi satu tahap yang skematik diperlihatkan pada Gambar 2.17. Sampel yang digunakan, dengan berat beberapa miligram, dipanaskan pada laju kenaikan suhu yang konstan, berkisar antara 1 – 20 °C /menit. berat awalnya, W_i , dipanaskan sampai mulai terdekomposisi pada suhu T_i (Hesham, 2008).



Gambar 2.17. Reaksi Dekomposisi Satu Tahap dengan TGA (Hesham, 2008).

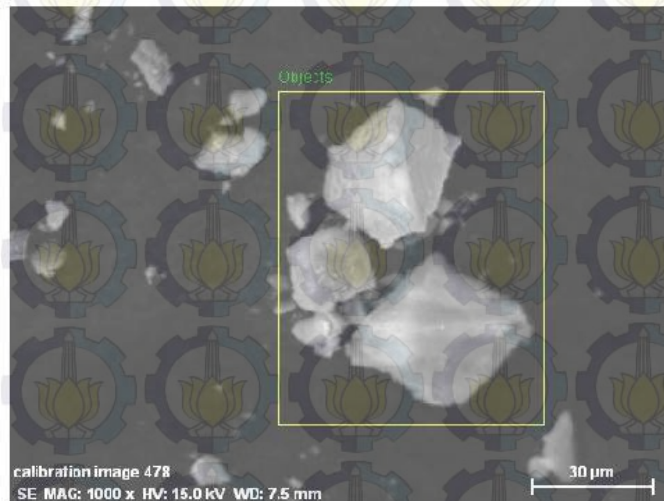
Gambar 2.17 menunjukkan bahwa pada kondisi pemanasan dinamis, dekomposisi biasanya berlangsung pada range suhu tertentu, $T_i - T_f$, dan daerah konstan kedua teramati pada suhu di atas T_f , yang berhubungan harga berat residu W_f . Berat W_i , W_f , dan ΔW adalah harga-harga yang sangat penting dan dapat digunakan pada perhitungan kuantitatif dari perubahan komposisinya. Bertolak belakang dengan berat, harga T_i dan T_f , merupakan harga yang bergantung pada beragam variabel, seperti laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya) dan atmosfer di atas sampel. Efek dari atmosfer ini dapat sangat dramatis, seperti pada reaksi dekomposisi CaCO_3 . Pada kondisi vakum, dekomposisi telah selesai sebelum suhu 500 °C, namun dalam atmosfer CO_2 , dekomposisi bahkan belum berlangsung hingga suhu di atas 900 °C. Oleh sebab itu, T_i dan T_f merupakan nilai yang sangat bergantung pada kondisi eksperimen, karenanya tidak mewakili suhu-suhu dekomposisi pada equilibrium (Maa dan Du, 2008).

2.6.6 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan jenis mikroskop elektron yang berfungsi untuk mendapatkan gambar morfologi permukaan material padatan dengan sinar elektron berenergi tinggi. Cara kerja dari SEM adalah berkas elektron diemisikan

dari sebuah filamen yang bertindak sebagai katoda (*electron gun*) menuju anoda. Salah satu contoh bahan filamen adalah lantanum heksaborida (LaB_6). Selanjutnya berkas elektron dengan energi 0,2 – 30 keV akan melewati sepasang *scanning coil* dan lensa obyektif menghasilkan elektron primer dimana berkas elektron akan difokuskan pada permukaan sampel. Berkas elektron primer yang berinteraksi dengan sampel akan menghasilkan emisi elektron sekunder yang ditangkap oleh detektor dan dibaca pada sumbu X dan Y yang menunjukkan topografi permukaan sampel (Labar, 2002).

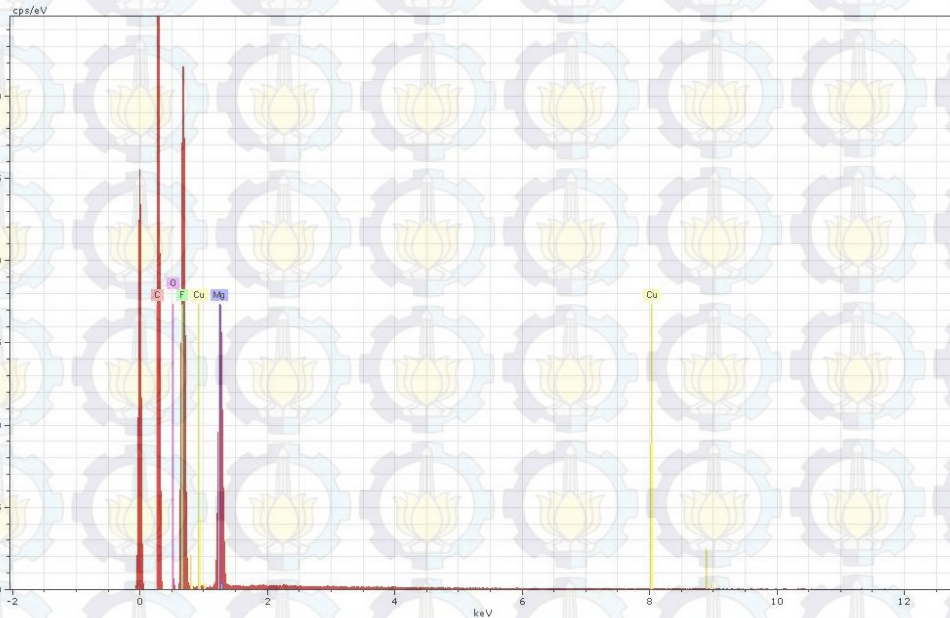
Gambar 2.18 merupakan contoh hasil analisis SEM pada padatan Cu-EDTA/ MgF_2 7,5% (Indrayanah, 2011). Hasil yang diperoleh menunjukkan morfologi yang tidak teratur.



Gambar 2.18. Mikrograf Katalis Cu-EDTA/ MgF_2 7,5% (Indrayanah, 2011)

SEM yang dilengkapi dengan detektor EDX (*Energy Dispersive X-Ray*), selain memberikan keluaran gambar morfologi permukaan material padatan tetapi juga dapat memberikan informasi komposisi dan sebaran unsur-unsur yang terdapat pada permukaan padatan. Cara kerja dari alat ini adalah dimana berkas sinar yang berinteraksi dengan material padatan menyebabkan terjadinya eksitasi pada energi tertentu yang bergantung jenis unsur penyusun padatan dimana setiap unsur yang terksitasi akan terdeteksi pada energi (keV) yang khas dan secara kuantitatif memberikan puncak spektra tertentu. Puncak spektra yang dihasilkan

memiliki nilai intensitas yang merupakan kuantitas jumlah sebaran unsur pada permukaan padatan. Gambar 2.19 merupakan contoh grafik EDX pada katalis Cu-EDTA/MgF₂ 7,5% (Indrayanah, 2011). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis Cu-EDTA/MgF₂ 7,5% terdiri dari unsur-unsur O, F, Mg dan Cu.



Gambar 2.19. Hasil EDX Katalis Cu-EDTA/MgF₂ 7,5% (Indrayanah, 2011)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; \text{ dan } 0,150$. Metode yang digunakan adalah metode sol-gel. Katalis hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X, diukur luas permukaannya (S_{BET}) dengan metode adsorpsi desorpsi gas nitrogen, ditentukan sifat keasamannya dengan metode adsorpsi piridin FTIR, dan diamati stabilitas termalnya dengan metode termogravimetri. Uji katalisis dilakukan pada reaksi trimetilhidrokuinon dan isofitol dan dianalisis dengan metode HPLC.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan sederhana dan instrumen. Peralatan sederhana yaitu peralatan gelas seperti gelas beker, gelas ukur, labu ukur, pipet ukur, labu alas bulat leher tiga, seperangkat alat refluks, termometer serta mortar- stamper, krus porselen, cawan teflon, pengaduk magnet, pemanas, oven, serta beberapa peralatan plastik polietilen. Sedangkan instrumen yang digunakan adalah difraktometer sinar-X (XRD) Philips X-Pert, Spektrofotometer Inframerah *Fourier Transform* (FTIR) Shimadzu, adsorpsi gas N_2 *Quantachrome Nova*, DSC/TGA Mettler Toledo, dan HPLC Hewlett Packard 1100 dengan detector DAD (*Diode Array Detector*), kolom C_{18} *reverse phase* seri L57113017 No. 824921 250 x 4 mm, 5 μ L.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan kimia yang memiliki kemurnian pro analisis (p.a) meliputi Mg *turning*, metanol (Aldrich, 99%), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich, 98%), HF (Aldrich, 48%), isofitol (Aldrich, 97%), trimetilhidrokuinon, TMHQ (Aldrich, 97%) dan n-heksana grade HPLC (Aldrich, 99%).

3.2 Sintesis Padatan Katalis

3.2.1 Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$

Pada tahap awal, serbuk magnesium dilarutkan dalam metanol *anhydrous* sesuai kebutuhan dan direfluks selama 3 jam pada suhu 70°C untuk membentuk magnesium metoksida, $Mg(OCH_3)_2$. Larutan ini kemudian ditambahkan HF 48% dan larutan $Zn(CH_3COO)_2$ dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; \text{ dan } 0,150$. Larutan campuran distirer hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk diaging pada suhu kamar hingga terbentuk gel stabil. Padatan yang diperoleh dikeringkan dengan vakum pada suhu 70°C dan dikalsinasi sesuai dengan suhu hasil TGA.

3.3 Karakterisasi Katalis

3.3.1 Penentuan Struktur Katalis

Katalis hasil sintesis dikarakterisasi strukturnya dengan difraktometer Sinar-X (XRD). Sebelum dilakukan karakterisasi XRD, padatan digerus hingga halus kemudian diletakkan pada sampel holder yang sudah dibersihkan dan diratakan. Pengukuran dilakukan dengan sumber radiasi sinar $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) dan sudut 2θ antara 20-90° dengan inkremen 0,05. Data difraktogram yang diperoleh dicocokkan dengan *database JCPDS-International Center for Diffraction Data* tahun 2001 melalui *software PCPDFWIN*.

3.3.2 Penentuan Gugus Ikatan pada Katalis

Gugus ikatan pada katalis dikarakterisasi dengan instrumen FTIR. Sampel dipelet dengan KBr dan direkam pada bilangan gelombang 4000 sampai 400 cm^{-1} .

3.3.3 Penentuan Suhu Kalsinasi

Sampel katalis yang dianalisis TG digerus sampai halus kemudian dimasukkan ke dalam krus platina. Selanjutnya dipanaskan hingga suhu 1200°C dengan laju pemanasan 10°C per menit disertai aliran udara. Suhu tertentu yang menunjukkan terjadinya masa stabil dari sampel digunakan sebagai suhu kalsinasi.

3.3.3 Pengukuran Luas Permukaan Katalis

Setiap katalis hasil sintesis diukur luas permukaan spesifik (S_{BET}) dengan metode adsorpsi gas nitrogen yang dikondisikan pada suhu 77 K dalam keadaan vakum. Sebelumnya katalis di-*degassing* dengan aliran gas N_2 selama 3 jam dengan laju alir 30 cm^3 /menit pada suhu 300°C untuk menghilangkan gas-gas

yang terdapat pada permukaan katalis. Selanjutnya padatan katalis dianalisis BET *full isotherm* dibantu dengan dengan software yang ada.

3.3.4 Penentuan Keasaman Katalis

Keasaman katalis ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR yang mengacu pada penelitian Murthy dkk. (2004). Preparasi awal dilakukan dengan mengeringkan katalis sebanyak ± 75 mg di dalam pipa kaca yang disumbat dengan *glass wool* pada kedua ujungnya. Di dalam pipa kaca katalis dipanaskan pada suhu 150°C selama 1 jam dan dialiri gas nitrogen. Langkah selanjutnya katalis ditetesi piridin sebanyak 60 μL dan dilanjutkan dengan proses desorpsi dimana katalis dipanaskan kembali pada suhu 150°C selama 3 jam disertai aliran gas N_2 . Setelah itu katalis didiamkan selama 10 menit pada suhu kamar dan dilakukan analisis dengan FTIR pada bilangan gelombang $1900\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

3.4 Uji Katalisis

3.4.1 Reaksi Sintesis Benzofuran

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ hasil sintesis diuji aktivitas dan selektivitasnya pada reaksi yang dilakukan antara trimetilhidrokuinon (TMHQ) dan isofitol. Proses reaksi dilakukan melalui metode termal refluks seperti yang telah dilaporkan oleh Setyawati (2010). Ke dalam labu leher tiga, dimasukkan 0,0152 gram trimetilhidrokuinon; 0,0038 gram katalis dan 6 mL metanol. Campuran tersebut kemudian dipanaskan pada suhu 60°C dan direfluks selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan 40 μL mmol isofitol dan direfluks lagi selama 3 jam pada suhu 60°C . Hasil yang diperoleh diekstrak dengan n-heksana 10 mL. Selanjutnya dilakukan uji reaktan dan produk pada fraksi yang larut dalam n-heksana dan metanol. Aktivitas katalis bersesuaian dengan besarnya reaktan TMHQ yang terkonversi, sedangkan selektivitas sesuai dengan produk yang terbentuk dimana konsentrasinya dapat ditentukan dengan HPLC (Ayudianingsih, 2007 dan Setyawati, 2010). Konversi, selektivitas, dan yield dapat dihitung dengan persamaan berikut :

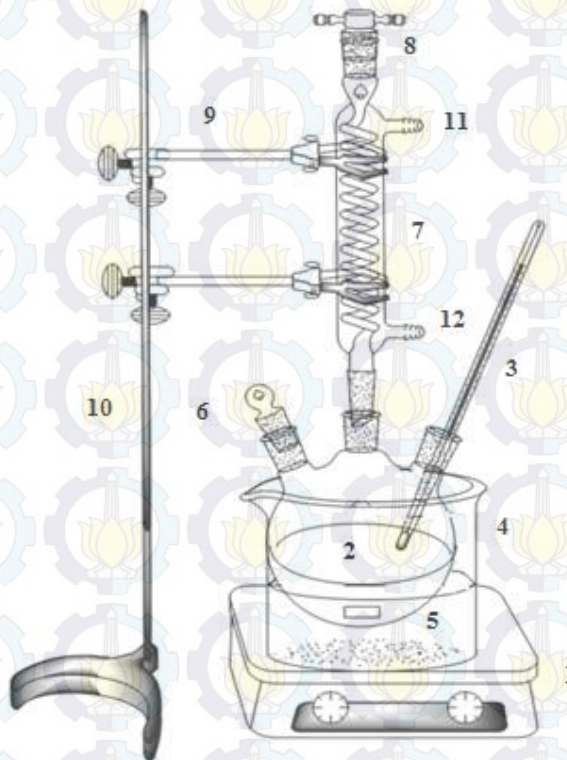
$$\text{Konversi} = \frac{\text{mol reaktan awal} - \text{mol reaktan sisa}}{\text{mol reaktan awal}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{mol produk terbentuk}}{\text{mol reaktan awal} - \text{mol reaktansisa}} \times 100\% \quad (3-2)$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{mol produk terbentuk}}{\text{mol reaktan awal}} \times 100\% \quad (3-3)$$

Keterangan :

1. Hotplate
2. Reaktan
3. Termometer
4. Gelas beker
5. Magnetic stirrer
6. Penutup kaca
7. Kondensor
8. Penutup kaca
9. Penjepit
10. Statif
11. Air keluar
12. Air masuk



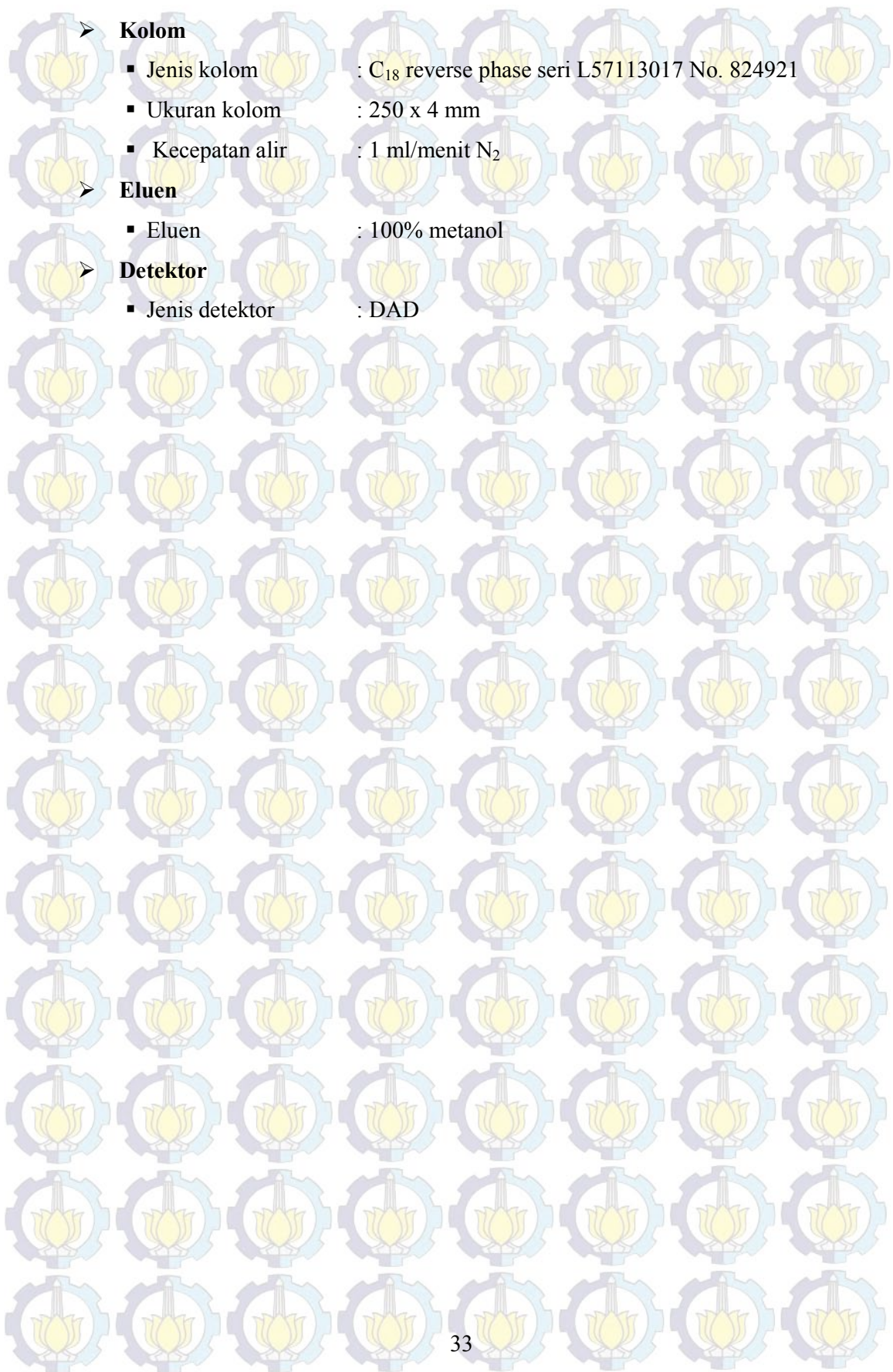
Gambar 3.1 Reaktor untuk reaksi sintesis benzofuran

3.4.2 Uji *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Produk hasil reaksi TMHQ dengan isofitol dianalisa secara kualitatif dan kuantitatif menggunakan *High Performance Liquid Chromatography* dengan kondisi operasi yang digunakan sebagai berikut (Indryanah, 2011):

➤ Inlets

- Jumlah suntikan : *Auto inject* 5μL



- **Kolom**
 - Jenis kolom : C₁₈ reverse phase seri L57113017 No. 824921
 - Ukuran kolom : 250 x 4 mm
 - Kecepatan alir : 1 ml/menit N₂
- **Eluen**
 - Eluen : 100% metanol
- **Detektor**
 - Jenis detektor : DAD

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini diawali dengan sintesis katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ melalui metode sol gel dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$ dan $0,150$. Masing – masing padatan hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X (XRD) yang didukung dengan spektroskopi infra merah untuk mengetahui ikatan yang terdapat dalam padatan. Pengukuran luas permukaan spesifik (S_{BET}) dan porositas katalis dilakukan dengan metode adsorpsi gas N_2 . Katalis hasil sintesis selanjutnya diaplikasikan pada reaksi sintesis benzofuran. Aktivitas dan selektivitas katalis terhadap produk ditentukan dari konsentrasi hasil reaksi dengan metode *High Perfomance Liquid Chromatography* (HPLC) melalui metode standar eksternal.

4.1. Hasil Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$

Metode sol gel dipilih karena diketahui menghasilkan produk yang homogen dan berlangsung pada suhu rendah (Wojciechowska dkk., 2003). Menurut Fernandez (2011), ada dua faktor yang berpengaruh dalam menghasilkan produk yang diinginkan pada proses sol gel, yaitu: Senyawa logam yang digunakan sebagai bahan awal pada reaksi hidrolisis dan kondensasi yang disebut prekursor dan pelarut yang digunakan untuk melarutkan prekursor. Persyaratan umum dari prekursor yang digunakan adalah harus dapat larut dalam media reaksi dan harus cukup reaktif dalam pembentukan gel. Pada penelitian ini digunakan prekursor logam magnesium seperti yang dilaporkan oleh Scholz dkk. (2012), asam fluorida (HF) sebagai sumber ion F^- dan metanol sebagai pelarut sekaligus sebagai sumber alkoksi. Penggunaan garam prekursor seperti nitrat, klorida, dan karbonat harus dihindari karena akan menghasilkan anion sisa asam seperti NO_3^- , Cl^- , dan CO_3^{2-} yang dapat menurunkan stabilitas koloid hingga membentuk agregat. Prekursor logam magnesium tidak menghasilkan anion sisa asam dan mudah bereaksi dengan metanol sebagai pelarut dan membentuk magnesium metoksida (alkoksida). Pada metode sol gel, pelarut digunakan agar diperoleh campuran yang homogen. Pelarut berfungsi untuk

menghalangi pemisahan fasa cair-cair pada waktu reaksi hidrolisis dan mengontrol konsentrasi logam. Pelarut yang umum digunakan dalam reaksi pembentukan gel adalah alkohol. Hal ini disebabkan karena alkohol mempunyai tekanan uap yang lebih tinggi pada temperatur kamar (Fernandez, 2011). Menurut Prescott dkk. (2005), proses sintesis MgFOH dengan metode sol gel terjadi dalam dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan alkoksida logam. Tahap kedua adalah proses polimerisasi dengan HF.

Tahap pembentukan alkoksida logam terjadi pada saat magnesium turning direaksikan dengan metanol *anhyrous* pada suhu 70°C dengan metode refluks. Pemanasan dibutuhkan pada saat reaksi karena magnesium merupakan logam alkali tanah yang memiliki reaktivitas rendah dibandingkan logam alkali. Jari-jari ion logam alkali tanah pada umumnya lebih kecil dari logam alkali sehingga energi ionisasi yang dibutuhkan lebih besar. Pada tahap pembuatan alkoksida, metanol yang digunakan berlebih agar semua magnesium dapat bereaksi dan terbentuk gelembung gas yang dihasilkan dari logam magnesium. Menurut Atkins dkk. (2009), reaksi antara logam magnesium dengan alkohol akan terbentuk gas hidrogen sesuai dengan reaksi yang ditampilkan pada Persamaan 4.1.



Alkoksida logam yang terbentuk ditandai dengan perubahan fasa dari larutan menjadi emulsi putih. Berdasarkan Persamaan 4.1, reaksi antara magnesium turning dengan metanol akan menghasilkan magnesium metoksida. Magnesium metoksida yang terbentuk merupakan prekursor yang dibutuhkan pada proses sintesis sol gel. Menurut Rüdiger dkk. (2007), senyawa alkoksida logam dapat menghindari terjadinya pengendapan selama proses sintesis sol gel dimana sol dapat terdispersi secara merata.



Gambar 4.1. Emulsi Putih Magnesium Metoksida

Magnesium metoksida sebagai alkoksida logam seperti pada Gambar 4.1 selanjutnya direaksikan dengan HF 48% *aqueous* yang diikuti dengan penambahan $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ metanolik. Penambahan ion logam dilakukan dengan metode *doping*. *Doping* merupakan salah satu proses sintesis yang dilakukan dengan cara mencampurkan secara langsung prekursor yang digunakan dengan perbandingan komposisi tertentu yang bertujuan untuk mengubah atau memperbaiki sifatnya. Perbedaan *doping* dengan metode sintesis impregnasi adalah dalam proses pencampuran antara logam katalis dengan pendukung katalis (Perego dan Villa, 1997). Pada *doping* katalis oksida logam, logam dicampurkan saat membuat senyawa kerangka utama, sedangkan pada impregnasi, larutan prekursor fasa aktif dikontakkan dengan pendukung katalis yang terlebih dahulu terbentuk (Campanatti dkk., 2003). Metode *doping* dilakukan agar stabilitas katalis lebih tinggi sehingga aktivitas dan selektivitas dapat bertahan lebih lama (Ertl dkk., 1991). Oleh karena itu pada penelitian ini diamati variasi *doping* Zn pada $x = 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,1$ dan $0,15$.

Pada variasi $x = 0$ tidak dilakukan penambahan ion Zn^{2+} melainkan hanya penambahan HF 48% *aqueous*. Pada tahap ini terjadi proses transisi sol menjadi gel. Larutan HF 48% *aqueous* terdiri dari 48% HF dan 52% H_2O sehingga terjadi

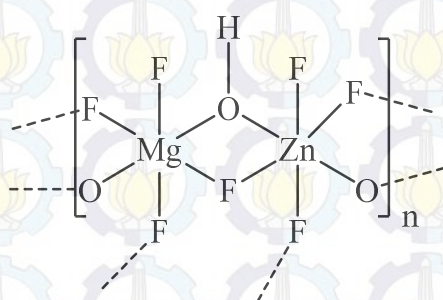
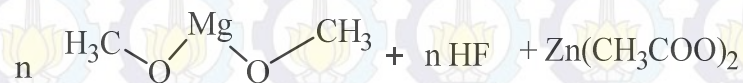
kompetisi antara hidrolisis dan fluorolisis (Scholz dkk., 2012). Reaksi yang terjadi menurut Kemnitz dkk. (2010) ditampilkan pada Persamaan 4.2.



Selanjutnya pada variasi $x = 0,025$ sampai $0,15$ terjadi substitusi ion Zn^{2+} pada kerangka katalis dengan ion Mg^{2+} sehingga reaksi yang terjadi adalah :



Setelah reaksi hidrolisis dan fluorolisis, dilanjutkan dengan proses pemeraman gel. Proses ini lebih dikenal dengan proses *aging*. Pada proses pemeraman ini, terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat, dan menyusut di dalam larutan. Jaringan gel yang telah terbentuk akan mengendap pada dasar wadah dan berwarna putih bersih sedangkan lapisan bagian atas berupa larutan keruh karena mengandung metanol. Lapisan atas selanjutnya dipisahkan dengan pompa vakum pada suhu 70°C . Proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan bertujuan untuk mendapatkan struktur gel yang memiliki luas permukaan yang tinggi. Selain pengeringan vakum, padatan juga dikalsinasi pada suhu 350°C yang diperoleh dari hasil analisis termal.

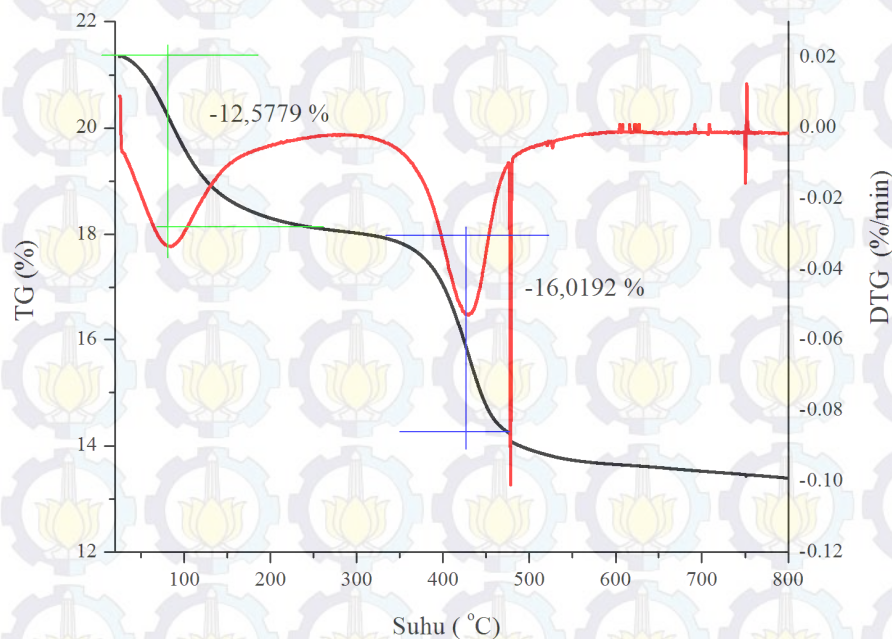


Padatan hasil sintesis berwarna putih. Menurut Miessler dan Tarr (1999), Zn dengan nomor atom 30 mempunyai konfigurasi $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ sedangkan ion Zn^{2+} mempunyai konfigurasi $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0$. Hal ini menyebabkan Zn^{2+} tidak mengalami transisi elektronik dan mempunyai $\Delta_o = 0$ sehingga Zn^{2+} tidak berwarna seperti logam transisi pada umumnya. Substitusi ion Zn^{2+} pada MgFOH juga tidak mempengaruhi warna putih pada katalis. Padatan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi untuk memastikan jenis senyawa hasil sintesis. Adapun reaksi umum pada sintesis katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ ditampilkan pada Persamaan 4.4.

4.2. Hasil Karakterisasi Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$

4.2.1. Hasil Analisis Termal Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ dengan $x = 0$

Katalis MgFOH selanjutnya diuji stabilitas termalnya dengan instrumen TG-DTA. Data analisis termal juga diperlukan untuk mengetahui suhu kalsinasi katalis MgFOH. Hasil analisis termal ditampilkan pada Gambar 4.2.

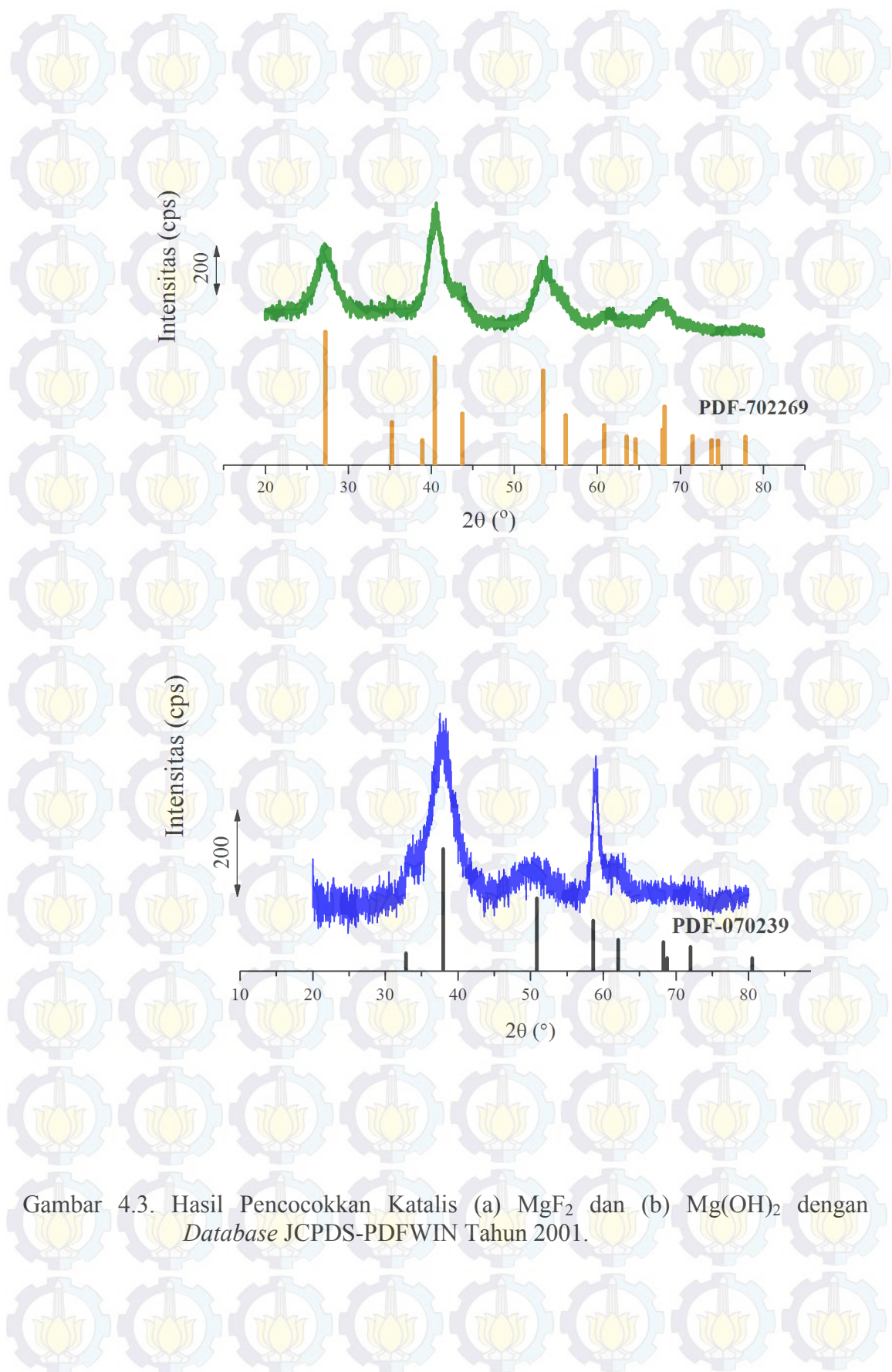


Gambar 4.2. Kurva TG-DTG Katalis MgFOH

Gambar 4.2 menunjukkan adanya dua tahap penurunan massa yaitu pada suhu 95,69 sampai 170 °C sebesar 12,57% dan pada suhu 320 sampai 450 °C sebesar 16,02%. Penurunan pada tahap pertama menunjukkan terjadi pelepasan H₂O yang terikat secara fisisorpsi seperti yang dilaporkan oleh Scholz dkk. (2012). Tahap kedua mengindikasikan pelepasan gugus -OCH₃. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Prescott dkk. (2005) melalui analisis TG-MS yang ditunjukkan dengan munculnya fragmen $m/z = 31$ (CH₃O⁺) pada rentang suhu antara 320 sampai 500°C. Dekomposisi gugus -OH terjadi pada suhu 400 °C (Wojciechowska dkk., 2000). Berdasarkan data di atas, katalis MgFOH hasil sintesis sol gel stabil pada kisaran 200-350°C.

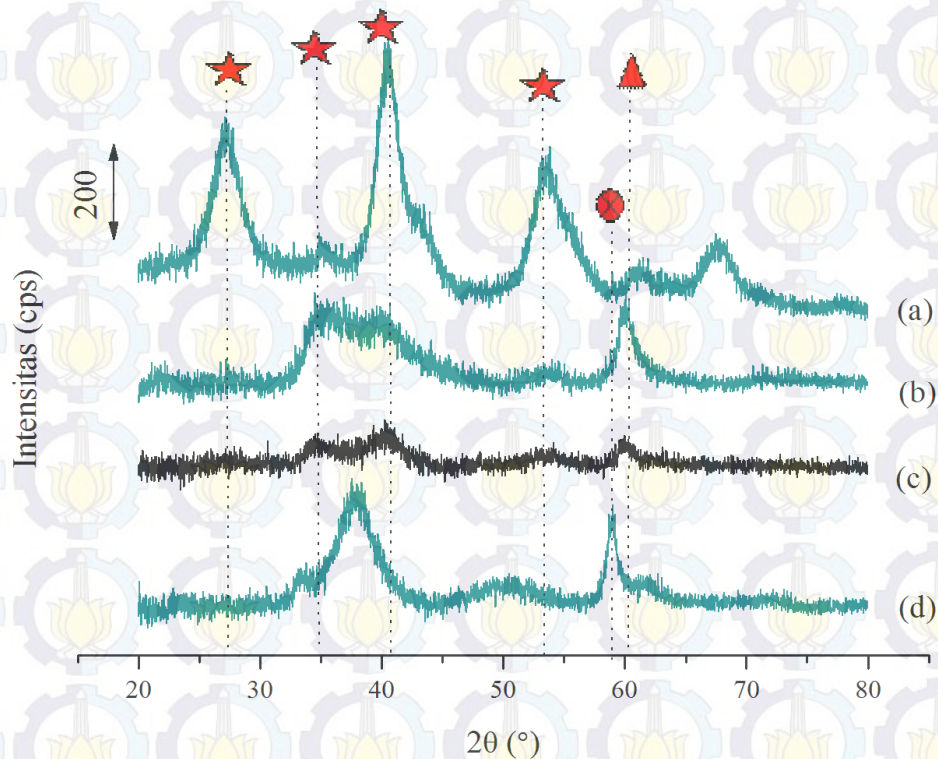
4.2.2 Hasil XRD Katalis Mg_{1-x}Zn_xFOH dengan Pengeringan Vakum

Padatan hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar X (XRD) dan diperoleh difraktogram seperti pada Gambar 4.3. Pada variasi $x = 0$ diperoleh katalis MgFOH. Prescott dkk. (2005) mensintesis katalis MgFOH dimana difraktogram yang dihasilkan tidak teramati pada *database*. Selanjutnya Scholz dkk. (2012) mensintesis katalis MgF_x(OH)_{2-x} dengan $0 \leq x \leq 2$ dan pada nilai $x = 1$ diperoleh katalis MgFOH. Oleh karena itu, difraktogram MgFOH hasil sintesis dicocokkan dengan difraktogram MgFOH hasil penelitian Scholz dkk. (2012). Selain itu, untuk mengetahui struktur kristal MgFOH, difraktogram MgFOH dicocokkan dengan difraktogram MgF₂ dan Mg(OH)₂ dari *database*. Hasil pencocokkan difraktogram MgF₂ dengan *database* menunjukkan bahwa katalis MgF₂ hasil sintesis metode sol gel memiliki kemiripan dengan difraktogram *database* MgF₂ PDF No.70-2269 seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.3a. Katalis Mg(OH)₂ juga dicocokkan dengan *database* dan menunjukkan kemiripan dengan difraktogram *database* Mg(OH)₂ PDF No.07-0239 seperti pada Gambar 4.3b. Menurut A'yuni (2015), MgF₂ mempunyai struktur tetragonal dengan panjang kisi $a = b = 4,627 \text{ \AA}$ dan $c = 3,052 \text{ \AA}$. Sedangkan Mg(OH)₂ mempunyai struktur heksagonal dengan panjang kisi $a = b = 3,147 \text{ \AA}$ dan $c = 4,769 \text{ \AA}$.



Gambar 4.3. Hasil Pencocokkan Katalis (a) MgF_2 dan (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dengan Database JCPDS-PDFWIN Tahun 2001.

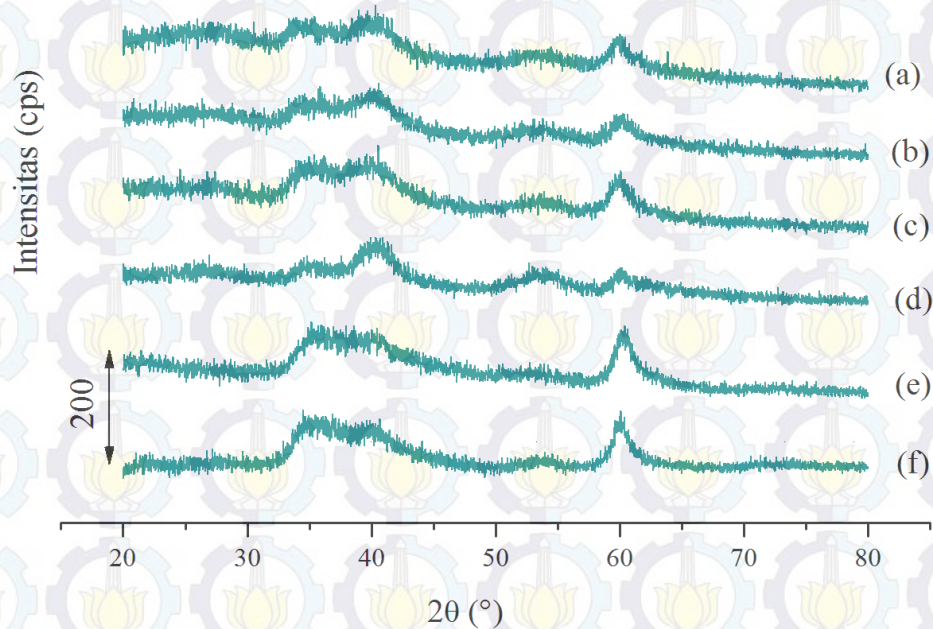
Hasil karakterisasi XRD pada Gambar 4.4, terdapat puncak pada sudut $34,5^\circ$; $40,5^\circ$; $53,5^\circ$ dan 60° . Puncak MgFOH pada $2\theta = 40,5^\circ$ dan $53,5^\circ$ dan tidak memiliki kecocokan dengan puncak MgF_2 (★). Gambar 4.4 juga memperlihatkan bahwa difraktogram katalis MgFOH hasil sintesis memiliki kecocokan dengan difraktogram MgFOH hasil penelitian Scholz dkk. (2012).



Gambar 4.4. Difraktogram (a) MgF_2 , (b) MgFOH, (c) MgFOH Scholz dkk. (2012) dan (d) Mg(OH)_2 .

Difraktogram MgFOH juga dicocokkan dengan difraktogram Mg(OH)_2 (⊗) dan ternyata difraktogram MgFOH tidak memiliki kecocokan dengan difraktogram Mg(OH)_2 pada $2\theta = 59,06^\circ$. Adapun puncak yang muncul pada $2\theta = 60,04^\circ$ (▲) menunjukkan keberadaan senyawa polimerik magnesium metoksida yang masih terdapat pada kerangka katalis (Scholz dkk., 2012). Difraktogram dari MgFOH menunjukkan fasa amorf dengan puncak yang lebar. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan Scholz dkk. (2012) dimana sampel dengan kandungan fluor yang rendah

pada sintesis MgF_2 ($x \leq 1$) menunjukkan refleksi yang lebar sedangkan sintesis MgF_2 dengan $x \geq 1,5$ menunjukkan refleksi yang tajam. *Doping* logam Zn pada katalis MgFOH ditampilkan pada Gambar 4.5.



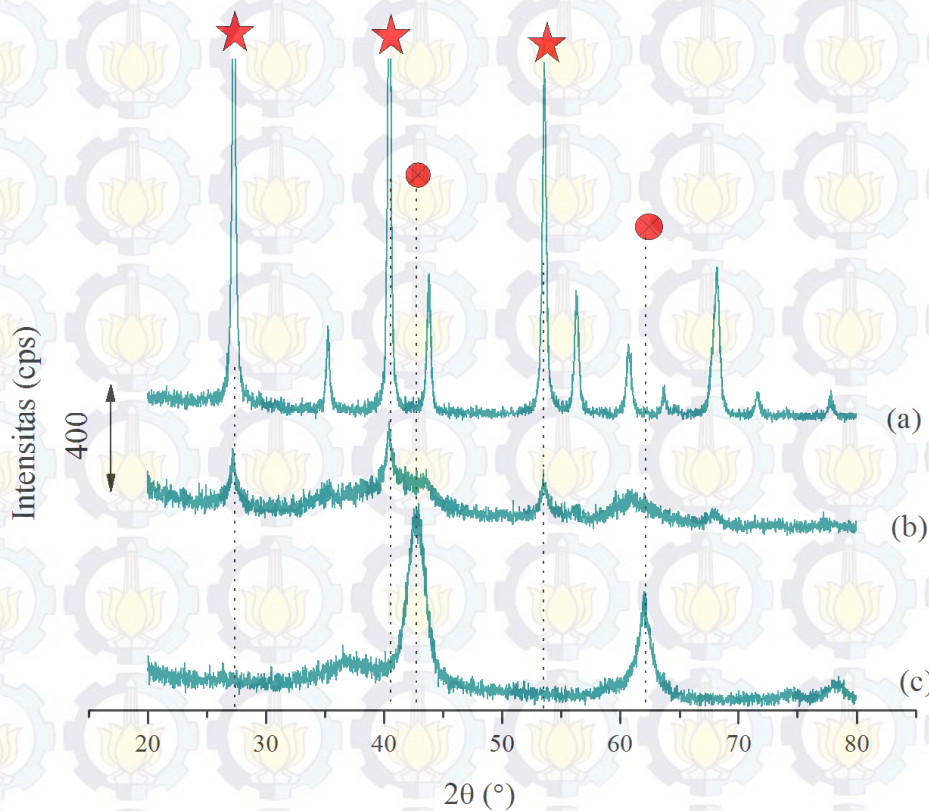
Gambar 4.5. Difraktogram Katalis Hasil Pengeringan Vakum (a) $\text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$, (b) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$, (c) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$, (d) $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$, (e) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$ dan (f) MgFOH

Hasil karakterisasi pada nilai $x = 0,025$ sampai $0,15$ merupakan puncak karakteristik $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ muncul pada sudut $34,5^\circ$; $40,5^\circ$; $53,5^\circ$ dan 60° . Hasil ini masih menunjukkan kemiripan dengan difraktogram MgFOH sehingga dapat disimpulkan bahwa *doping* Zn pada MgFOH tidak mempengaruhi struktur kristal MgFOH .

4.2.3. Hasil XRD Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ dengan Pengeringan Vakum yang dilanjutkan dengan Kalsinasi

Katalis yang telah diuji stabilitas termalnya dikalsinasi lebih lanjut pada suhu 350°C . Pada variasi $x = 0$ diperoleh katalis MgFOH . Difraktogram katalis MgFOH selanjutnya dicocokkan dengan difraktogram katalis MgF_2 dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dari

database. Hasil karakterisasi pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa katalis MgFOH yang telah dikalsinasi memiliki kecocokan dengan katalis MgF_2 , ★ yakni pada $2\theta = 27,30; 40,42; 53,57$ dan $60,69^\circ$.



Gambar 4.6. Difraktogram Katalis Hasil Kalsinasi Suhu 350°C (a) MgF_2 , (b) MgFOH dan (c) Mg(OH)_2

Menurut Prasetyoko dkk. (2016), proses pencocokan pola difraksi dari sampel yang diukur terhadap pola difraksi standar umumnya memiliki empat puncak dengan intensitas terkuat. Oleh karena terdapat empat puncak difraksi yang sama maka dipastikan bahwa MgFOH memiliki struktur yang sama dengan MgF_2 yaitu tetragonal. Sementara itu, puncak difraksi Mg(OH)_2 , sama sekali tidak menunjukkan kecocokan dengan katalis MgFOH (⊗) dimana puncak khas Mg(OH)_2 berada pada $2\theta = 42,46^\circ$ dan $62,05^\circ$. Difraktogram *doping* logam Zn pada katalis MgFOH ditampilkan pada Gambar 4.7. Pada Gambar tersebut terlihat bahwa intensitas puncak

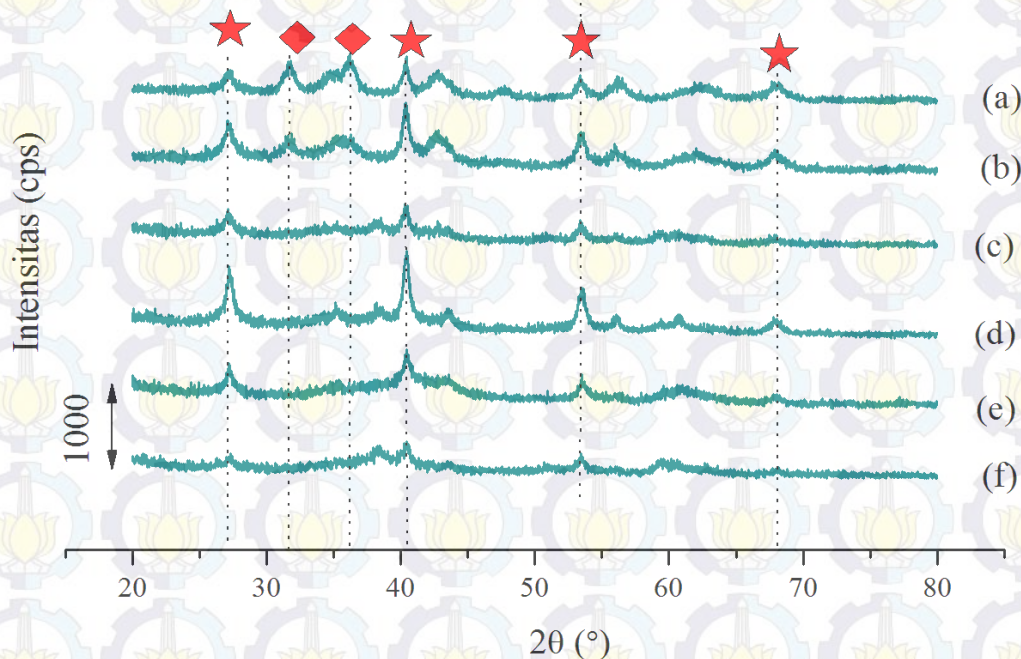
ZnO (♦) muncul pada $2\theta = 31,84; 36,33$ dan $56,01^\circ$ PDF No. 75-0576. Hal ini sesuai dengan penelitian Wahyuni (2011) dan Radityo (2014) pada katalis $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ dimana intensitas ZnO semakin tinggi dengan meningkatnya konsentrasi *doping* Zn. Selain itu, puncak khas MgFOH mengalami sedikit pergeseran seiring dengan bertambahnya variasi *doping* Zn seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.1. Tabel 4.1 memperlihatkan terjadinya pergeseran sudut 2θ yang menunjukkan bahwa Zn telah terdoping dalam kerangka katalis. Hal ini sesuai dengan laporan Iradatullah dan Murwani (2015) dimana *doping* logam pada katalis dapat menimbulkan pergeseran 2θ . Wibowo dkk. (2000) melaporkan bahwa pergeseran sudut difraksi menunjukkan terjadinya deformasi jarak antar bidang yang disebabkan oleh ukuran partikel yang tidak seragam. Pengaruh nilai *d-spacing* juga telah dilaporkan Rosyadi dkk. (2010) dimana jarak antar bidang (*d spacing*) pada Na-bentonit termodifikasi kation benzotriazolium mengalami pelebaran.

Tabel 4.1 Pergeseran Sudut 2θ pada Katalis *Doping* $Mg_{1-x}Zn_xFOH$

	MgFOH	x=0,025	x=0,050	x=0,075	x=0,1	x=0,15
2θ (°)	27,23	27,35	27,19	27,07	27,14	27,27
	40,42	40,50	40,46	40,38	40,33	40,38
	53,58	53,49	53,53	53,45	53,32	53,36

Pergeseran nilai 2θ pada katalis *doping* $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ yang ditampilkan pada Tabel 4.1 umumnya tidak menunjukkan perubahan yang signifikan. Hal ini disebabkan karena jari-jari ionik Zn^{2+} dan Mg^{2+} memiliki ukuran yang hampir identik. Adapun jari-jari ionik Zn^{2+} sebesar 88 pm sedangkan jari-jari ionik Mg^{2+} sebesar 86 pm pada bilangan koordinasi 6 (Huheey, 1984). Difraktogram $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ juga dibandingkan dengan difraktogram $Mg(OH)_2$ (⊗). Gambar 4.7 menunjukkan bahwa katalis ter-*doping* $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ tidak memiliki kesesuaian dengan katalis $Mg(OH)_2$ pada $2\theta = 59,06^\circ$. Adapun puncak yang muncul pada $2\theta = 60,04^\circ$ (▲) yang merupakan puncak khas senyawa polimerik magnesium metoksida

(Scholz dkk., 2012) tidak terlihat pada kerangka katalis *doping*. Hal ini membuktikan bahwa kalsinasi katalis pada suhu 350° mampu menghilangkan senyawa metoksida. Difraktogram dari semua katalis *doping* menunjukkan fasa amorf dengan puncak yang lebar.

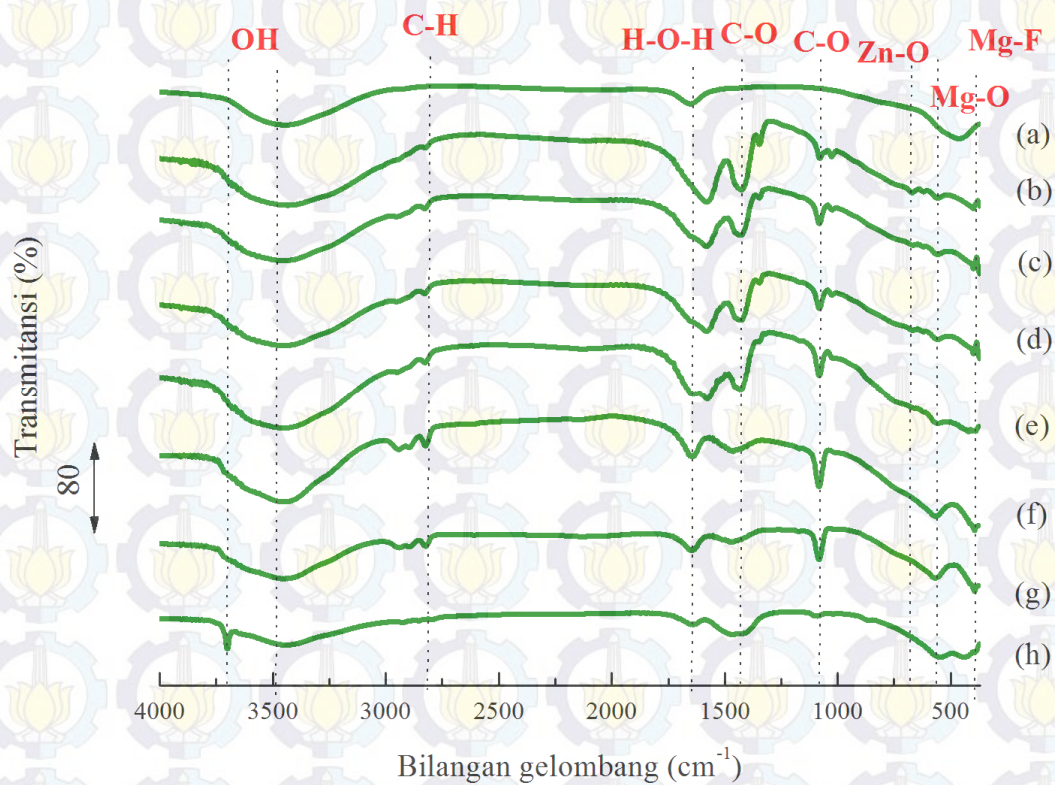


Gambar 4.7. Difraktogram Katalis Hasil Kalsinasi (a) $\text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$, (b) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$, (c) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$, (d) $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$, (e) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$ dan (f) MgFOH .

4.2.4. Hasil FTIR Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ dengan Pengeringan Vakum

Padatan hasil sintesis sol gel dengan pengeringan vakum dikarakterisasi lebih lanjut dengan spektroskopi Inframerah untuk mengetahui vibrasi ikatan. Data spektra inframerah juga memberikan informasi ikatan yang ada di dalam katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$. Pada Gambar 4.8, pita serapan Mg-O dan Mg-F pada umumnya muncul pada katalis MgFOH baik yang *di-doping* maupun yang tidak *di-doping* Zn yaitu pada daerah 550 dan 460 cm^{-1} . Katalis MgF_2 hanya menunjukkan vibrasi Mg-F sedangkan katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hanya menunjukkan vibrasi Mg-O (Prescott dkk., 2005).

Doping logam Zn pada MgFOH dapat diketahui dari vibrasi Zn-O pada pita serapan sekitar 620,93 dan 1634 cm^{-1} (Nejati dkk., 2011; Kumar dkk., 2013) dimana intensitas spektra Zn-O semakin meningkat seiring dengan meningkatnya variasi *doping* Zn. Pita serapan H_2O pada daerah 1640 cm^{-1} mengalami pergeseran yang semakin besar dari $x = 0,025$ hingga 0,15 yang disebabkan oleh vibrasi Zn-O pada daerah bilangan gelombang 1634 cm^{-1} .



Gambar 4.8. Spektra Inframerah Katalis Hasil Pengeringan Vakum (a) MgF_2 , (b) $\text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$, (c) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$, (d) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$, (e) $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$, (f) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$, (g) MgFOH dan (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

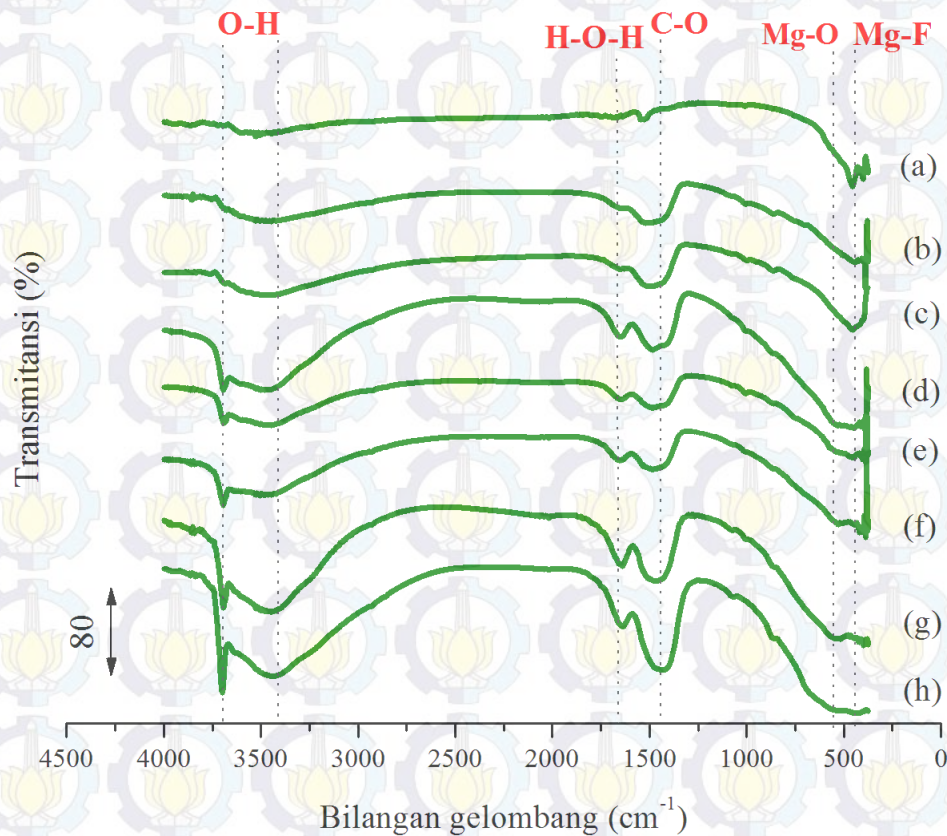
Vibrasi ulur $\nu(\text{CO})$ pada bilangan gelombang 1080 cm^{-1} mengindikasikan keberadaan gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$) yang diperkuat dengan vibrasi lemah $\nu(\text{CH})$

pada daerah 2750 dan 3000 cm^{-1} (Scholz dkk., 2012). Vibrasi yang cukup kuat juga diamati pada daerah 1460 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk $\delta(\text{CH}_3)$. Pita serapan yang muncul pada daerah 3700 cm^{-1} menunjukkan vibrasi gugus OH terisolasi yang merupakan ciri khas katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Scholz dkk., 2012). Spektrum ini semakin kecil dan mengalami pergeseran pada katalis MgFOH yang di-*doping* Zn. Hal ini disebabkan karena adanya vibrasi gugus OH jembatan seperti yang dilaporkan oleh Prescott dkk. (2005) pada daerah $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan keberadaan asam Brønsted. Pita serapan gugus C-H metoksi pada daerah 2750 cm^{-1} mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya *doping* logam Zn. Penurunan metoksi juga diperkuat dengan berkurangnya intensitas spektrum C-O metoksi pada daerah 1080 cm^{-1} . Hal ini disebabkan karena prekursor asetat memprotonasi gugus metoksi pada katalis membentuk *leaving group* CH_3OH (Wuttke dkk., 2007).

4.2.5 Hasil FTIR Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ dengan Pengeringan Vakum yang dilanjutkan dengan Kalsinasi

Katalis yang telah dilakukan pengeringan vakum dikalsinasi lebih lanjut pada suhu 350°C . Karakterisasi ikatan dilakukan dengan Spektroskopi Inframerah untuk mengamati terjadinya perubahan pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ setelah dikalsinasi. Hasil karakterisasi ditampilkan pada Gambar 4.9. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ mengalami vibrasi Mg-F dan Mg-O masing-masing pada bilangan gelombang 460 dan 550 cm^{-1} (Prescott dkk., 2005). Sementara pada katalis MgF_2 hanya terjadi vibrasi Mg-F sedangkan pada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ terjadi vibrasi Mg-O. Pita serapan C-O metoksi dan C-H metoksi tidak teramati pada bilangan gelombang 1080 dan 2750 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa kalsinasi katalis pada suhu 350°C mampu menghilangkan senyawa metoksi. Sementara itu, vibrasi tekuk H_2O terjadi pada bilangan gelombang 1640 cm^{-1} sedangkan daerah $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur OH. Pita serapan yang muncul pada daerah bilangan gelombang 3700 cm^{-1} menunjukkan keberadaan gugus OH terisolasi. Hal ini sesuai

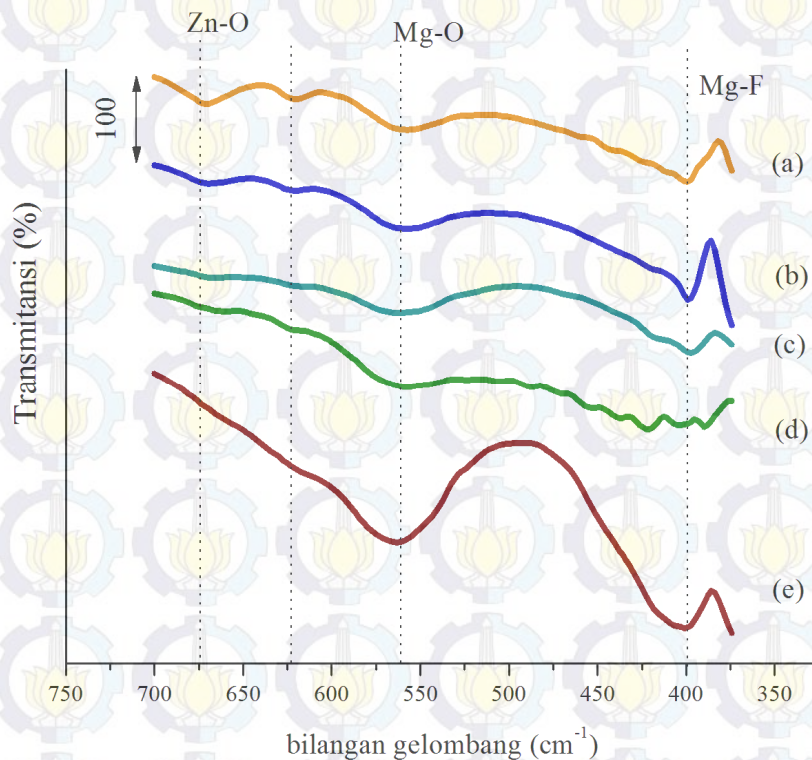
dengan penelitian Prescott dkk. (2005) bahwa pita serapan kuat di sekitar 3700 cm^{-1} merupakan gugus OH terisolasi.



Gambar 4.9. Spektra Inframerah Katalis Hasil Kalsinasi (a) MgF_2 , (b) $\text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$, (c) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$, (d) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$, (e) $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$, (f) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$, (g) MgFOH dan (h) $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Hasil FTIR pada katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ diperjelas pada Gambar 4.10. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya vibrasi Zn-O pada katalis *doping* $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ yaitu pada bilangan gelombang $620,93\text{ cm}^{-1}$ sesuai dengan laporan Nejadi dkk. (2011). Pada variasi *doping* $x = 0,025$ vibrasi Zn-O sangat kecil sehingga tidak teramati pada FTIR. Akan tetapi pada variasi *doping* Zn yang semakin tinggi, vibrasi Zn-O yang dihasilkan semakin kuat. Hal ini mengindikasikan bahwa Zn-O

telah terdoping pada kerangka katalis MgFOH sesuai dengan laporan Kumar dkk. (2013). Selain vibrasi Zn-O, semua katalis doping menunjukkan vibrasi Mg-O dan Mg-F. Hal ini menunjukkan bahwa *doping* Zn tidak menggantikan semua atom Mg melainkan hanya sebagian atom Mg pada kerangka katalis.

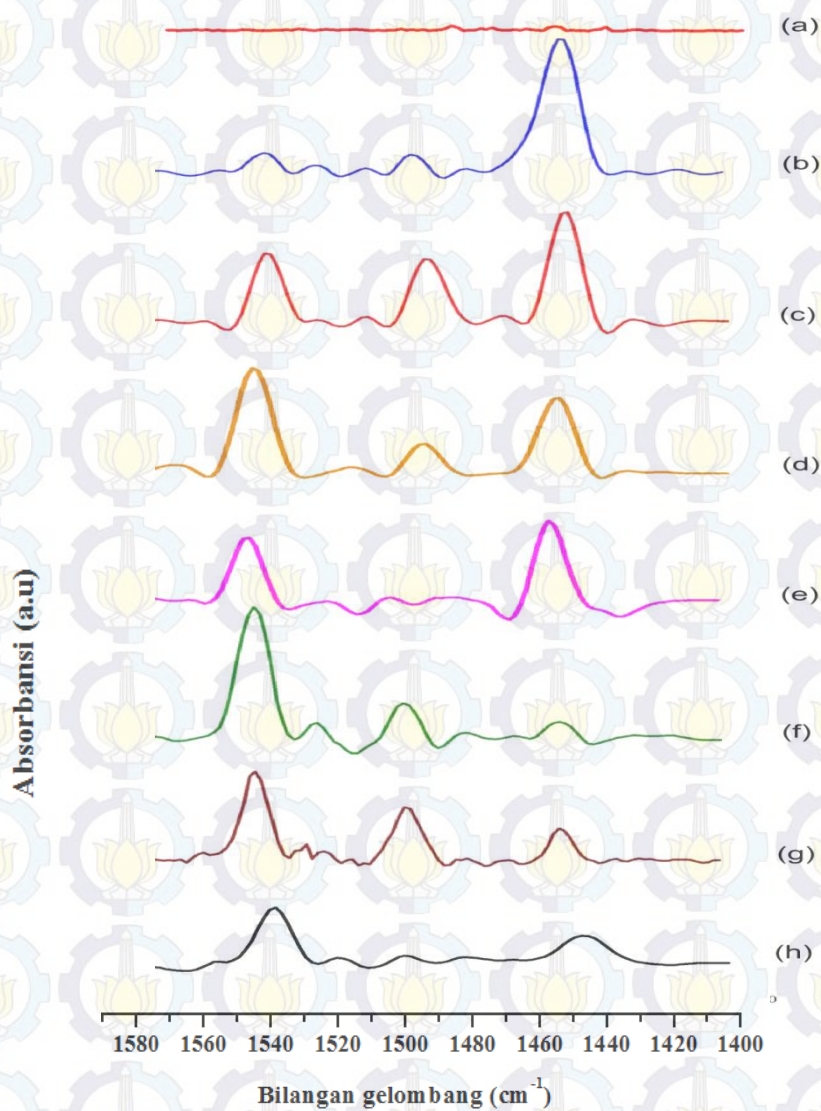


Gambar 4.10. Spektra Inframerah Katalis pada Bilangan gelombang 375-700 cm^{-1}
 (a) $\text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$, (b) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$, (c) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$,
 (d) $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$, (e) $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$.

4.2.6. Hasil Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi Piridin

Penentuan keasaman katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ dilakukan dengan metode adsorpsi piridin FTIR. Metode ini mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Murthy dkk. (2004) dan Prasetyoko dkk. (2005). Sampel ditekan hingga membentuk pelet dan dipanaskan pada suhu 150 °C dalam aliran nitrogen untuk menghilangkan zat-zat pengotor, selanjutnya dijenuhkan dengan *probe* molekul dan didesorpsi untuk menghilangkan probe molekul yang teradsorpsi secara fisik. Hasil yang diperoleh

direkam dengan spektroskopi FTIR pada daerah bilangan gelombang 1700-1300 cm^{-1} dan ditampilkan pada Gambar 4.11.



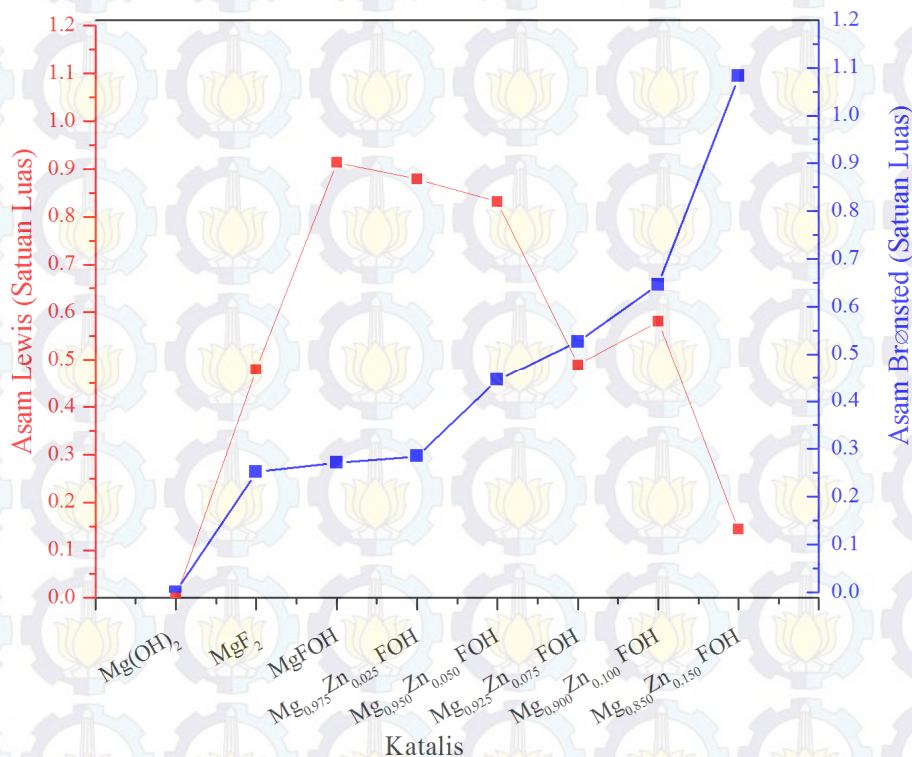
Gambar 4.11. Spektra Inframerah Katalis setelah Adsorpsi Piridin (a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$; (b) Zn 0,15; (c) Zn 0,1; (d) Zn 0,075; (e) Zn 0,05; (f) Zn 0,025; (g) MgFOH dan (h) MgF_2

Pada penentuan keasaman ini digunakan probe molekul piridin karena piridin bersifat basa sehingga dapat mendeteksi sisi asam Brønsted dan Lewis. Asam Brønsted dapat terdeteksi karena interaksi antara molekul piridin dengan proton yang ada pada permukaan katalis membentuk ion piridilium sedangkan asam Lewis dihasilkan dari interaksi antara molekul piridin dengan orbital kosong logam melalui ikatan koordinasi. Berdasarkan Gambar 4.11, semua katalis kecuali $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mempunyai puncak absorpsi di daerah bilangan gelombang $1447\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$. Menurut Layman dkk. (2003) dan Prasetyoko dkk. (2015), puncak yang muncul pada daerah tersebut mengindikasikan keberadaan sisi asam Lewis. Selain adanya asam Lewis, terdapat pula puncak di sekitar daerah bilangan gelombang $1540\text{-}1558\text{ cm}^{-1}$. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan Elaine dkk. (1995) dan Thoralf dkk. (2003) bahwa puncak yang terletak di daerah tersebut merupakan puncak asam Brønsted.

Tabel 4.2. Jumlah Sisi Asam pada Katalis

Katalis	Sisi Asam (Satuan Luas)	
	Brønsted	Lewis
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0	0
MgF_2	0.47949	0.25178
MgFOH	0.91326	0.27086
$\text{Mg}_{0,975}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$	0.87882	0.28482
$\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$	0.83173	0.44488
$\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$	0.48918	0.52663
$\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$	0.58070	0.64531
$\text{Mg}_{0,985}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$	0.14331	1.08229

Besarnya sisi asam Lewis dan Brønsted perlu ditentukan secara semikuantitatif melalui integrasi luasan di bawah puncak spektra FTIR dengan massa katalis yang sama. Adapun contoh perhitungan ditampilkan pada Lampiran C. Hasil penentuan jumlah sisi asam kedua katalis ditampilkan dalam Tabel 4.2 dan Gambar 4.12 yang menunjukkan bahwa katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tidak mempunyai sisi asam. Hal ini membuktikan bahwa katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tidak bersifat asam melainkan bersifat basa.



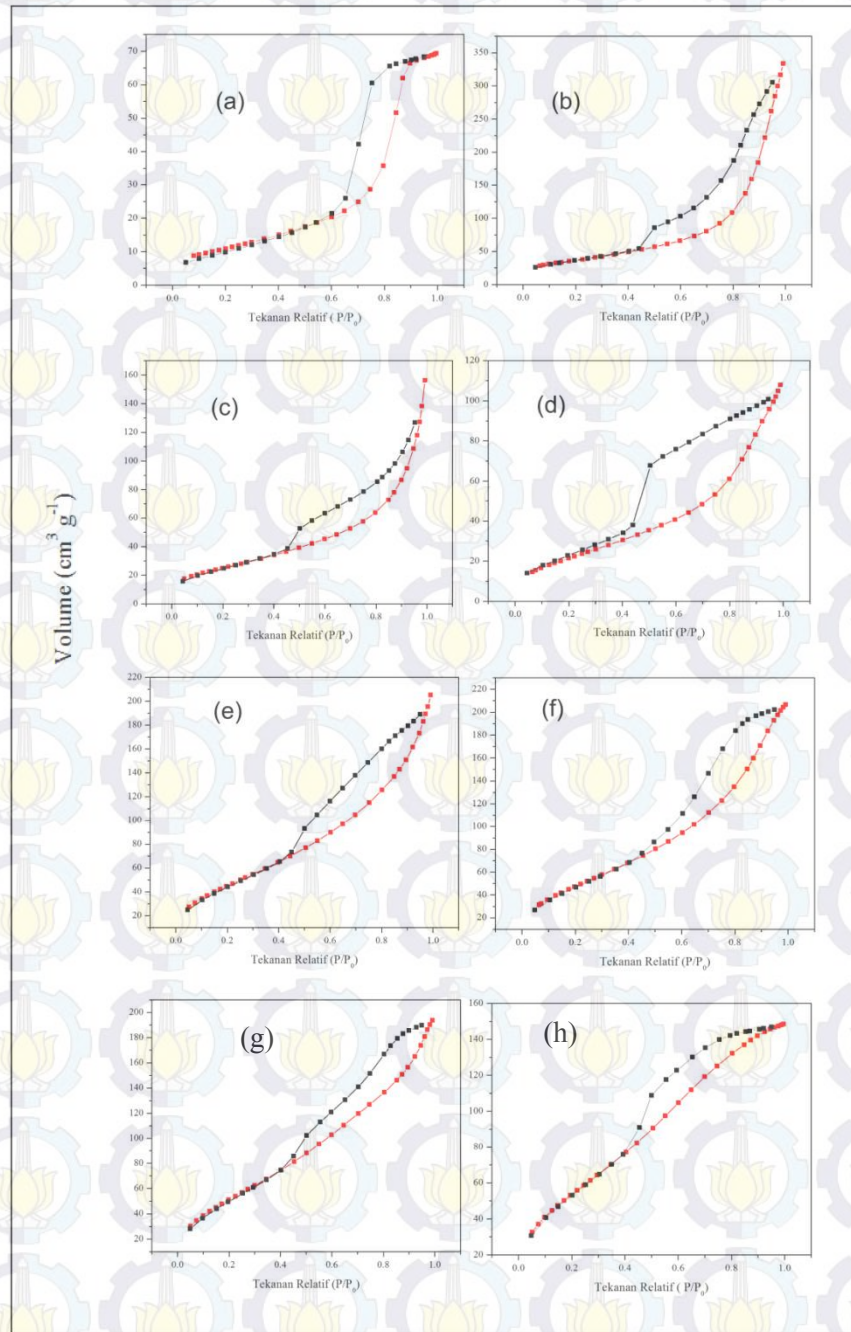
Gambar 4.12. Jumlah Sisi Asam Brønsted dan Lewis pada Katalis

Sifat basa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ telah dilaporkan oleh Prilarska dkk. (2012). Sementara itu, Prescott dkk. (2005) menggunakan katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pada reaksi adisi Michael antara 2-metil-sikloheksan-1,3-dione dan metil vinil keton yang berlangsung pada kondisi basa. Sementara itu, pada katalis MgF_2 sisi asam Brønsted lebih tinggi dari sisi asam Lewis sesuai dengan laporan Indrayanah (2011) dan A'yuni (2015). Katalis MgFOH memiliki sisi asam Brønsted lebih tinggi dari MgF_2 . Hal ini disebabkan karena substitusi ion hidroksil meningkatkan sisi asam Brønsted. Pada katalis *doping*, terjadi peningkatan sisi asam Lewis yang disebabkan oleh semakin banyak logam Zn yang terdapat pada kerangka katalis. Pengaruh *doping* logam terhadap keasaman Lewis telah dilaporkan oleh Kemnitz dkk. (2002) pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{V}_x\text{F}_2$ dimana semakin tinggi *doping* vanadium keasaman Lewis semakin bertambah.

4.2.7. Luas Permukaan Katalis dengan Metode Adsorpsi Nitrogen

Luas permukaan dan porositas adalah dua hal penting dalam desain katalis dan katalisis heterogen (Storck dkk., 1998). Pengukuran luas permukaan dan porositas katalis dilakukan dengan metode adsorpsi-desorpsi gas. Gas yang digunakan dapat berasal dari nitrogen, kripton dan karbon dioksida pada tekanan tertentu. Pada metode fisisorpsi ini dipilih gas N_2 sebagai adsorbat karena mudah didapat, murah dan penanganannya cukup aman. Selain itu, ukuran molekul N_2 yang kecil dapat mengisi semua ukuran pori tanpa adanya ikatan kimia dengan permukaan katalis. Dalam fisisorpsi, gas inert dengan jumlah tertentu, pada temperatur yang sangat rendah 77 K dan tekanan vakum diabsorb pada permukaan material berpori. Fisisorpsi ini bergantung pada luas permukaan dan struktur pori. Luas permukaan material diukur dari jumlah molekul yang teradsorpsi di monolayer sedangkan ukuran pori ditentukan oleh tekanan kondensasi gas dalam pori-pori. Molekul- molekul pada lapisan pertama teradsorpsi karena adanya gaya tarik molekul gas substrat, sedangkan pada lapisan multilayer molekul gas teradsorpsi karena gaya antar molekul gas. Hasil yang diperoleh dari adsorpsi-desorpsi dengan gas N_2 adalah kurva isoterm yang merupakan plot dari volume gas N_2 yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada keadaan STP di permukaan katalis terhadap tekanan relatif gas pada P/P_0 yang diukur pada suhu konstan. Kurva Isoterm adsorpsi-desorpsi dari masing-masing katalis dapat dilihat pada Gambar 4.13.

Gambar 4.13 menunjukkan bahwa adsorpsi nitrogen mulai terjadi pada tekanan relatif $P/P_0 = 0$. Dari Grafik terlihat bahwa pada $P/P_0 = 0$ gas yang teradsorpsi sangat sedikit dan daerah monolayer belum penuh. Dengan meningkatkan tekanan sampai $P/P_0 < 0,1$ mulai terjadi adsorpsi gas yang menjenuhi monolayer. Pada tekanan mencapai P/P_0 sekitar 0,5 tampak mulai terjadi interaksi antara molekul- molekul gas yang teradsorpsi pada dinding pori yang saling berhadapan, sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi lagi yaitu pada $P/P_0 = 1$ bentuk kurva isotermal naik tajam. Hal ini menunjukkan bahwa pada tekanan tersebut jumlah gas yang teradsorpsi sangat besar.



Gambar 4.13. Kurva Adsorpsi Desorpsi N_2 Pada Katalis Hasil (a) MgF_2 , (b) $Mg(OH)_2$, (c) $MgFOH$, (d) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$, (e) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$, (f) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$, (g) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$ dan (h) $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$.

Pada saat tekanan diturunkan untuk desorpsi gas, kurva isothermal menunjukkan terjadinya loop histeresis yaitu jumlah gas yang terdesorpsi tidak sama dengan jumlah gas yang teradsorpsi. Pada tekanan yang sama, jumlah gas yang tertinggal di permukaan material ketika desorpsi masih lebih banyak ketika adsorpsi. Dengan kata lain, jumlah gas yang terdesorpsi lebih sedikit daripada yang teradsorpsi. Hal ini disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori. Menurut Chorkendorff dan Niemantsverdriet (2003) fenomena kondensasi kapiler terjadi karena kemampuan molekul-molekul gas yang dapat berkondensasi pada pori yang kecil.

Berdasarkan klasifikasi IUPAC (*International Union in Pure and Applied Chemistry*), grafik adsorpsi isothermal untuk material mesopori adalah tipe IV. Hasil analisis BET menunjukkan pola isotherm adsorpsi tipe IV yang ditandai dengan peningkatan adsorpsi pada $P/P_0 > 0,3$. Grafik kurva isothermal BET juga dapat memberikan informasi tentang loop histeresis pada padatan berpori. Adapun katalis MgF_2 mempunyai loop histeresis tipe 1 atau H1. Loop histeresis tipe H1 terjadi ketika kurva adsorpsi dan desorpsi curam pada tekanan relatif intermediet, yang menunjukkan bahwa material mempunyai pori dengan distribusi ukuran pori yang sempit (*narrow pore distribution*) (Prasetyoko dkk., 2016). Adanya loop histeresis tipe H1 pada katalis MgF_2 didukung oleh penelitian Wojciechowska dkk. (2000), Indrayanah (2011) dan A'yuni (2015). Katalis $Mg(OH)_2$, $MgFOH$ dan katalis hasil *doping* dari $x = 0,025$ sampai $0,15$ menunjukkan loop histeresis tipe 2 atau H2. Loop histeresis tipe 2 menunjukkan kurva desorpsi yang landai pada tekanan relatif intermediet. Pada katalis *doping*, loop histeresis H2 disebabkan karena adanya perubahan bentuk pori dimana sebagian ion Mg^{2+} digantikan oleh ion Zn^{2+} (Mikhail dan Robens (1983).

Selain analisis struktur pori, data adsorpsi desorpsi nitrogen juga dapat mengetahui luas permukaan pada material berpori. Total luas permukaan merupakan kriteria penting suatu katalis padat untuk menentukan aksesibilitas sisi aktif dan transportasi reaktan. Dengan demikian peran tersebut sering berhubungan dengan

aktivitas katalitik. Metode pengukuran luas permukaan spesifik biasa dikenal dengan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) sementara metode BJH umumnya diaplikasikan pada penentuan ukuran dan diameter pori. Pengukuran luas permukaan spesifik dengan metode adsorpsi-desorpsi gas N₂ didasarkan pada perbandingan kuantitas atau jumlah gas N₂ sebelum dan sesudah proses adsorpsi-desorpsi. Hasil pengukuran luas permukaan spesifik dari masing – masing katalis ditampilkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Luas permukaan dengan Metode BET

Katalis	Luas permukaan (m ² / g)
MgF ₂	40,231
Mg(OH) ₂	132,130
MgFOH	92,488
Mg _{0,975} Zn _{0,025} FOH	84,208
Mg _{0,950} Zn _{0,05} FOH	180,255
Mg _{0,925} Zn _{0,075} FOH	190,055
Mg _{0,90} Zn _{0,10} FOH	206,488
Mg _{0,850} Zn _{0,15} FOH	212,608

Tabel 4.3 menunjukkan bahwa katalis MgF₂ memiliki luas permukaan 40,231 m²/g. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Wojciechowska dkk. (2000) dan Setyawati (2010) bahwa MgF₂ yang disintesis dengan metode sol gel memiliki luas permukaan sekitar 20-44 m²/g. Perbedaan luas permukaan MgF₂ yang disintesis dengan metode sol gel umumnya disebabkan oleh jenis prekursor alkoksida yang digunakan. Indrayanah (2011) mensintesis MgF₂ menggunakan alkoksida magnesium etoksida memberikan luas permukaan 24,050 m²/g. Pada penelitian ini digunakan prekursor magnesium metoksida yang mampu meningkatkan luas permukaan hingga 40,231 m²/g. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan Wuttke dkk. (2007) dimana penggunaan alkoksida rantai panjang ternyata menurunkan luas

permukaan katalis. Selain prekursor alkoksida, proses pengeringan katalis juga mempengaruhi luas permukaan katalis. Penelitian ini menggunakan pengeringan vakum yang kemudian dilanjutkan dengan kalsinasi. Pengeringan vakum mampu meningkatkan luas permukaan katalis pada MgF_2 karena tidak merusak struktur katalis dan dilakukan secara perlahan.

Katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dan MgFOH mempunyai luas permukaan masing-masing 132,130 dan 92,488 m^2/g . Hal tersebut menunjukkan bahwa luas permukaan katalis dipengaruhi oleh kandungan fluor di dalam katalis. Hal ini sesuai dengan laporan Scholz dkk. (2012) dimana luas permukaan katalis akan meningkat seiring dengan berkurangnya kandungan fluor dalam katalis. Disisi lain, *doping* logam Zn pada katalis MgFOH mempengaruhi luas permukaan katalis yang dihasilkan. Pada katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$ luas permukaan menjadi berkurang dari 92,488 m^2/g menjadi 84,208 m^2/g . Hal ini sesuai dengan laporan Wojciechowska dkk. (2006) bahwa adanya logam pada MgF_2 mengakibatkan penurunan luas permukaan akibat adanya kontribusi logam tersebut. Sementara itu pada katalis $\text{Mg}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$ luas permukaan menjadi bertambah yakni dua kali lipat dari $\text{Mg}_{0,975}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$ yaitu 180,255 m^2/g . Menurut Wuttke dkk.(2007) penggunaan prekursor logam asetat akan meningkatkan luas permukaan. Disamping itu, pada variasi *doping* Zn yang semakin tinggi, jumlah mol Mg semakin berkurang sehingga penambahan HF juga semakin berkurang. Hal ini menyebabkan kandungan fluor pada *doping* katalis akan semakin berkurang sehingga luas permukaan katalis semakin besar.

Selain luas permukaan katalis, porositas katalis juga berperan dalam mengontrol mekanisme dan mengatur selektivitas dalam reaksi katalitik, seperti volume pori dan distribusi ukuran pori, oleh karena itu parameter ini sangat dibutuhkan dalam mendesain katalis selektif. Berdasarkan klasifikasi IUPAC, ukuran pori dibagi dalam 3 bagian, yaitu makropori (diameter ≥ 50 nm), mesopori (diameter 2 ± 50 nm) dan mikropori (diameter ≤ 2 nm) (Lastoskie, 1993). Pada penelitian ini identifikasi porositas katalis dilakukan dengan metode BJH (Barreot, Joiner,

Halenda). Metode analisis BJH berbasis pada Persamaan Kelvin yang dapat diandalkan untuk ukuran pori > 2 nm, dimana metode tersebut sesuai untuk mengidentifikasi makropori dan mesopori. Hasil analisis diameter pori dengan metode BJH ditampilkan pada Tabel 4.4. Tabel tersebut menunjukkan bahwa diameter pori dari semua katalis tergolong dalam ukuran mesopori. Katalis MgF_2 memiliki diameter pori 12,01 nm. A'yuni (2015) mensintesis katalis MgF_2 dan diperoleh diameter pori 43,46 nm dengan prekursor magnesium etilen glikoksida. Perbedaan diameter pori disebabkan oleh jenis alkoksida yang digunakan dimana alkoksida rantai panjang memberikan diameter pori lebih besar dari alkoksida rantai pendek.

Tabel 4.4. Diameter Pori Katalis

Katalis	Diameter Pori (nm)
MgF_2	12,01
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	15,044
MgFOH	3,06
$\text{Mg}_{0,975}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH}$	3,05
$\text{Mg}_{0,950}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH}$	3,03
$\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$	3,03
$\text{Mg}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{FOH}$	3,05
$\text{Mg}_{0,850}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$	3,05

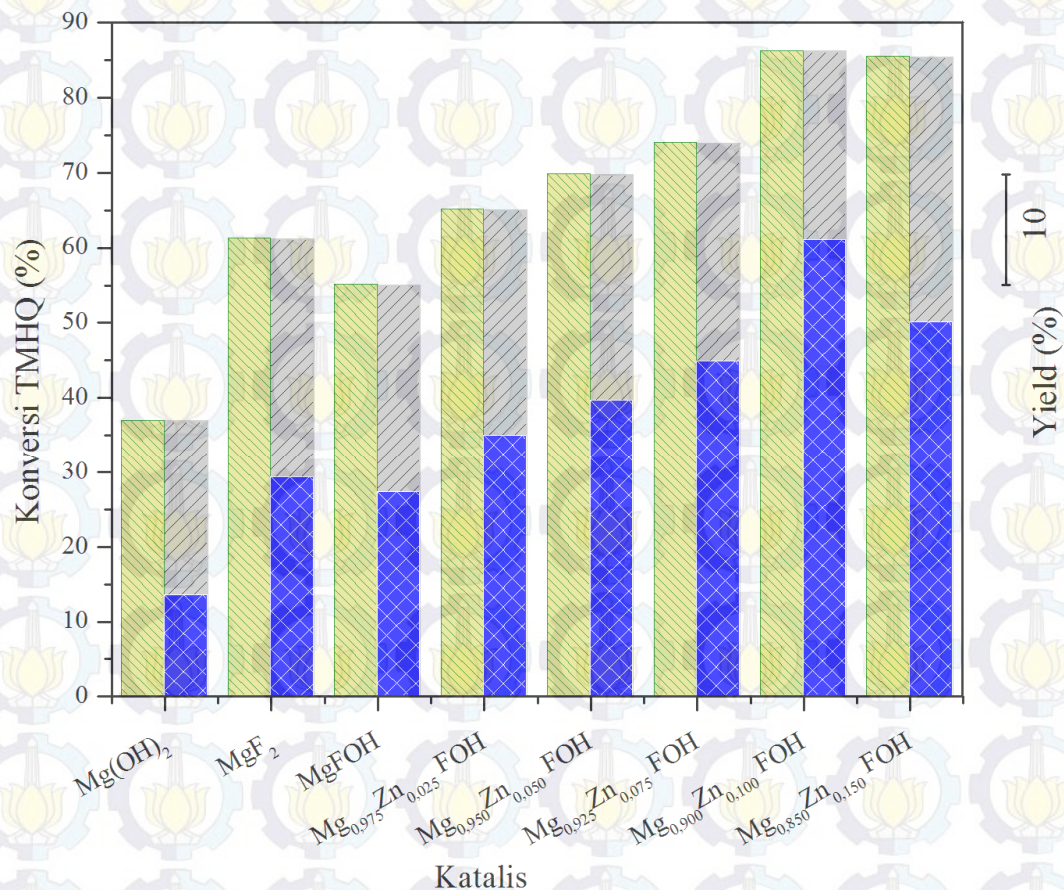
Sementara itu katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ memiliki diameter pori yang paling besar yaitu 15,04 nm. Pada katalis MgFOH dan katalis *doping* diameter pori yang dihasilkan hampir seragam yaitu berada pada kisaran 3 nm atau 30 Å. Hal ini sesuai dengan laporan Wuttke dkk. (2007) bahwa prekursor alkoksida $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ yang digunakan pada sintesis sol gel MgFOH mempunyai diameter pori sekitar 30 Å atau 3 nm. Data ini sesuai dengan laporan Fernandez (2011) dimana sintesis katalis dengan

metode sol gel memiliki kelebihan yaitu pengontrolan luas permukaan, volume pori serta distribusi ukuran pori yang baik.

4.3. Hasil Uji Katalisis Pada Reaksi Antara TMHQ dan Isofitol

Katalis hasil sintesis yang telah dikarakterisasi diuji aktivitasnya pada reaksi alkilasi TMHQ dan isofitol. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Setyawati (2010) dan Indrayanah (2011), produk reaksi alkilasi Friedel Crafts dengan prekursor TMHQ lebih banyak dihasilkan jika TMHQ diaktivasi terlebih dahulu dengan katalis. Hal ini karena sumber elektrofil dari isofitol bersifat tidak stabil dan mudah mengalami dehidrasi dengan adanya katalis yang bersifat asam.

Sintesis dilakukan dengan mereaksikan TMHQ dan isofitol dengan perbandingan 1:1. Pelarut yang digunakan pada penelitian ini adalah metanol karena dapat melarutkan TMHQ dan isofitol. Oleh karena itu suhu reaksi yang digunakan dijaga konstan pada suhu 65°C. Larutan hasil sintesis selanjutnya diekstrak dengan n-heksana. Ekstak n-heksan dan metanol kemudian dianalisis dengan HPLC untuk mengetahui kemampuan masing-masing katalis dalam mengkonversi TMHQ. Kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan adalah aktivitas katalis yang dapat diukur melalui konsentrasi TMHQ yang terkonversi. Aktivitas dari masing-masing katalis sesuai dengan besarnya konversi TMHQ dan hasilnya ditampilkan pada Gambar 4.14. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa semua katalis memberikan nilai konversi antara 33,50 hingga 83,13%. Menurut Abulais (2015), konversi reaktan analog dengan aktivitas katalis jika dilakukan pada kondisi reaksi yang sama. Hal ini berarti semakin banyak reaktan yang terkonversi maka semakin besar pula aktivitas katalis. Pada reaksi dengan katalis terjadi peningkatan konversi hingga 83,13%. Hal ini membuktikan bahwa reaksi antara TMHQ dan isofitol dapat berlangsung cepat dengan bantuan katalis sesuai dengan laporan Indrayanah (2011).



Gambar 4.14. Konversi dan *Yield* Katalis dengan metode HPLC, Konversi (■), *Yield* benzofuran (■), Produk lain (■).

Konversi terendah sebesar 33,50% dihasilkan pada katalis Mg(OH)₂ sedangkan konversi tertinggi 87,13% dihasilkan pada katalis Mg_{0,85}Zn_{0,15}FOH. Urutan konversi TMHQ dari yang terendah sampai yang tertinggi adalah Mg(OH)₂ < MgFOH < MgF₂ < Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH < Mg_{0,95}Zn_{0,05}FOH < Mg_{0,925}Zn_{0,075}FOH < Mg_{0,85}Zn_{0,15}FOH < Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH. Jika dikaitkan antara konversi dan luas permukaan maka dapat diamati pengaruh luas permukaan terhadap konversi TMHQ. Konversi katalis pada umumnya dipengaruhi oleh luas permukaan katalis kecuali pada katalis Mg(OH)₂. Katalis Mg(OH)₂ memiliki nilai konversi terendah. Hal ini dipengaruhi oleh rendahnya sisi keasaman pada katalis Mg(OH)₂. Pada katalis *doping*, terjadi peningkatan konversi TMHQ dari *doping* x = 0,025 hingga x = 0,1. Akan tetapi

pada *doping* $x = 0,15$ terjadi penurunan konversi meskipun tidak signifikan. Hal ini disebabkan karena pada luas permukaan katalis yang tinggi penyebaran sisi aktif katalis semakin merata. Pengaruh luas permukaan terhadap konversi telah dilaporkan Ahmad dkk. (2014) pada reaksi sintesis dimetil eter dari CO. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa luas permukaan katalis mempengaruhi konversi CO. semakin besar luas permukaan katalis, konversi CO yang dihasilkan juga semakin besar.

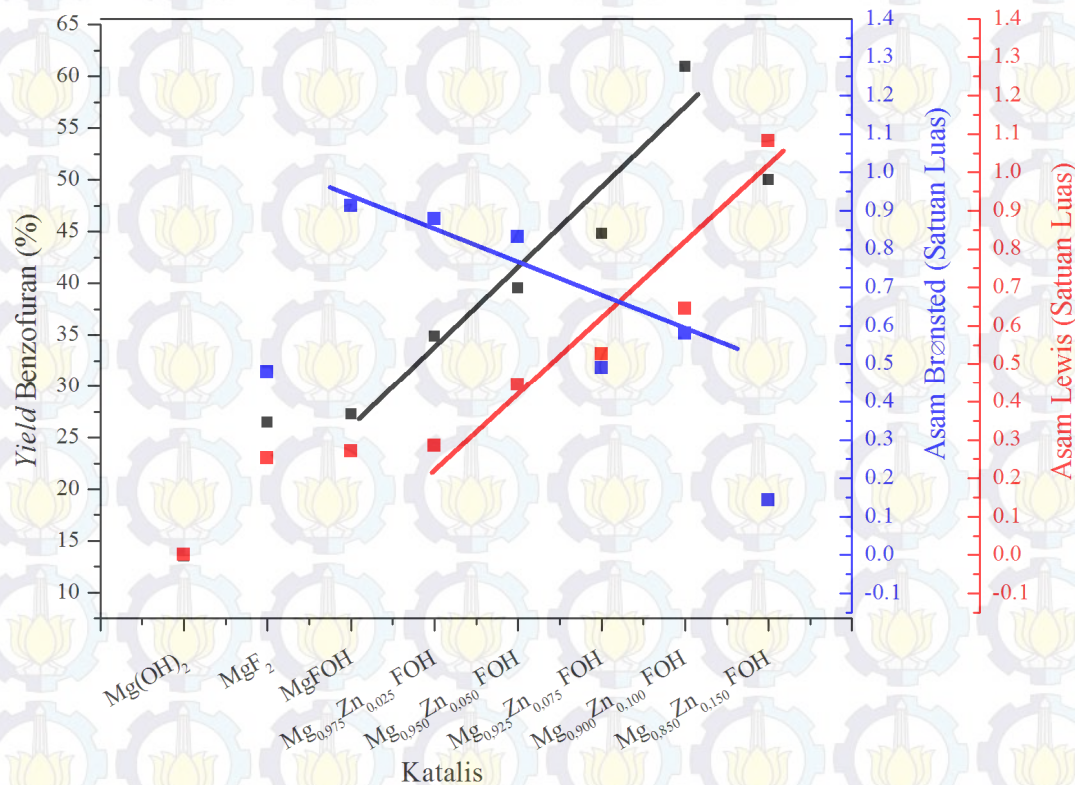
Apabila dikaitkan dengan sisi aktif katalis maka konversi TMHQ dipengaruhi oleh sisi asam Lewis dan Brønsted. Sisi asam Lewis pada umumnya berbanding lurus dengan konversi TMHQ. Hal ini disebabkan karena keberadaan asam Lewis dapat berinteraksi dengan reaktan TMHQ sehingga interaksi dengan karbokation dari isofitol dapat berlangsung. Sisi asam Brønsted berperan pada tahap pembentukan karbokation. Akan tetapi, apabila jumlah sisi asam Brønsted pada katalis terlalu tinggi maka produk dehidrasi yang dihasilkan dari isofitol akan semakin tinggi sehingga menurunkan konversi seperti pada katalis MgFOH. Sebaliknya, jika sisi asam Brønsted terlalu rendah maka pembentukan karbokation menjadi sedikit sehingga menurunkan konversi TMHQ, seperti pada katalis $Mg_{0,85}Zn_{0,15}FOH$. Selain konversi, juga diperoleh data *yield* produk yang dihasilkan.

Menurut Kemnitz dkk. (2011), reaksi antara TMHQ dan isofitol akan menghasilkan produk utama α -tokoferol dan benzofuran. Akan tetapi pada penelitian ini produk utama yang dihasilkan hanya benzofuran sedangkan α -tokoferol tidak dihasilkan. Hal ini dibuktikan dengan kromatogram HPLC yang ditampilkan pada Gambar D-1 Lampiran D. *Yield* Benzofuran optimum diperoleh pada katalis $Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$ yaitu sebesar 60,62%. Perolehan *yield* benzofuran mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya *doping* Zn hingga 0,1 kemudian menurun pada *doping* 0,15. Hal ini menunjukkan bahwa *yield* benzofuran optimum diperoleh pada katalis $Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$. Urutan perolehan *yield* benzofuran dari yang terkecil yaitu $Mg(OH)_2 < MgFOH < MgF_2 <$

$Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH < Mg_{0,950}Zn_{0,05}FOH < Mg_{0,925}Zn_{0,075}FOH < Mg_{0,85}Zn_{0,15}FOH < Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$.

Jika dihubungkan dengan luas permukaan katalis ternyata *yield* benzofuran yang diperoleh dipengaruhi oleh luas permukaan katalis. *Yield* benzofuran terendah diperoleh pada katalis $Mg(OH)_2$ kemudian meningkat pada katalis MgF_2 dan menurun lagi pada katalis $MgFOH$. Hal ini disebabkan karena katalis $Mg(OH)_2$ tidak mempunyai sisi aktif yang berperan pada pembentukan produk. Sementara itu, pada katalis *doping* terjadi peningkatan *yield* benzofuran yaitu pada *doping* $x = 0,025$ hingga 0,1 dan menurun pada *doping* $x = 0,15$. Katalis $Mg_{0,975}Zn_{0,025}FOH$ memiliki luas permukaan paling rendah dari semua katalis *doping* sedangkan katalis $Mg_{0,850}Zn_{0,15}FOH$ memiliki luas permukaan paling besar dari semua katalis tetapi memberikan *yield* benzofuran lebih rendah dari katalis $Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH$.

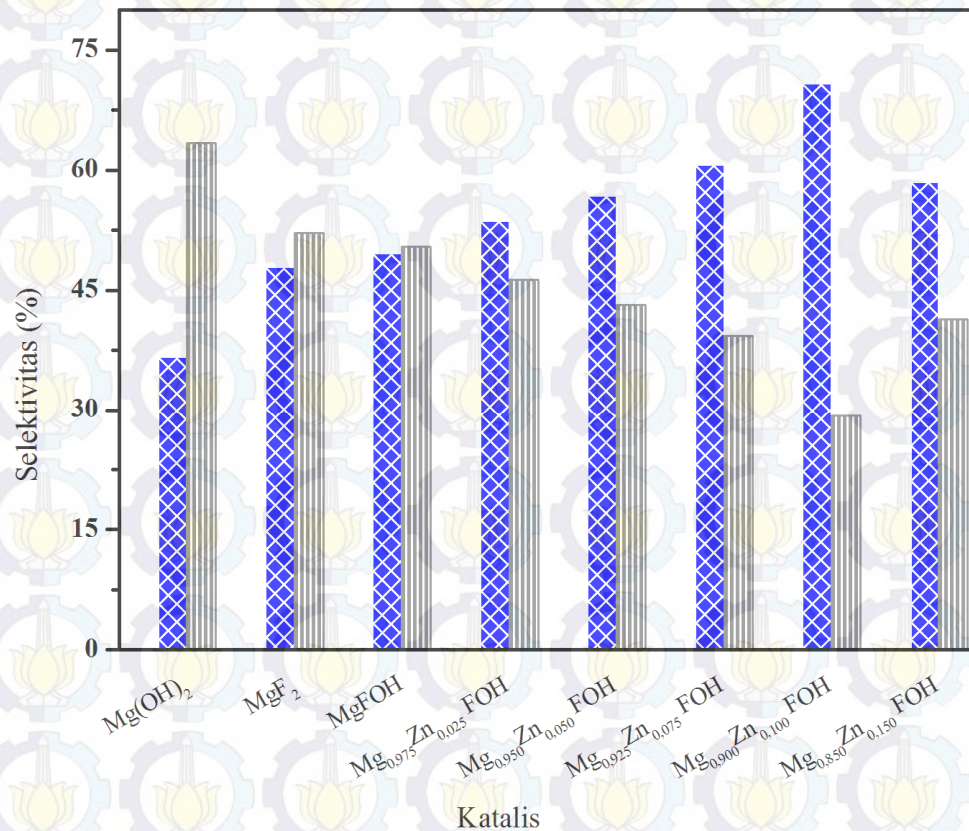
Sisi aktif katalis pada reaksi antara TMHQ dan isofitol adalah keasaman katalis. Oleh karena itu perlu diamati hubungan antara *yield* benzofuran dan keasaman katalis. Grafik hubungan antara *yield* dan keasaman ditampilkan pada Gambar 4.15 dimana terdapat hubungan antara *yield* benzofuran dengan keasaman katalis. Adapun keasaman katalis yang diamati adalah asam Brønsted dan asam Lewis. Asam Brønsted berperan untuk pembentukan karbokation sedangkan asam Lewis berperan untuk menerima pasangan elektron dari reaktan sehingga reaktan dapat tertahan pada katalis. Katalis $Mg(OH)_2$ mempunyai sisi asam Brønsted dan Lewis paling rendah dari semua katalis. Oleh karena itu, meskipun mempunyai luas permukaan yang besar, katalis $Mg(OH)_2$ dikatakan tidak aktif karena mempunyai sisi asam yang rendah. Sebaliknya, menurut Pilarska dkk. (2012) $Mg(OH)_2$ bersifat basa dan digunakan sebagai prekursor netralisasi larutan asam dalam industri. Katalis MgF_2 memberikan *yield* benzofuran lebih tinggi dari $MgFOH$. Sementara itu, katalis *doping* menunjukkan peningkatan jumlah *yield* benzofuran namun mengalami penurunan pada katalis *doping* $x = 0,15$.



Gambar 4.15. Hubungan *yield* Benzofuran terhadap Keasaman Katalis

Pengaruh sisi asam Lewis pada reaksi alkilasi Friedel Crafts juga dilaporkan oleh Kemnitz dkk. (2011) dimana pada kondisi reaksi yang sama *yield* produk yang dihasilkan semakin bertambah. Sementara itu, penurunan *yield* benzofuran pada katalis $\text{Mg}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FOH}$ dipengaruhi oleh jumlah sisi asam Brønsted yang terlalu sedikit pada katalis sehingga pembentukan elektrofil juga berkurang. Kondisi ini menyebabkan *yield* benzofuran pada katalis $\text{Mg}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FOH}$ mengalami penurunan. Jika ditinjau dari komposisi sisi asam Brønsted dan Lewis, katalis dengan komposisi sisi asam Brønsted dan Lewis yang hampir sama memberikan *yield* benzofuran tertinggi yaitu pada katalis $\text{Mg}_{0.900}\text{Zn}_{0.100}\text{FOH}$. Disamping *yield* produk, selektivitas katalis mempunyai peran yang paling penting dalam mendapatkan produk selektif yang diinginkan. Adapun selektivitas produk dari masing-masing katalis ditampilkan pada Gambar 4.16.

Gambar 4.16 menunjukkan bahwa semua katalis menghasilkan produk benzofuran dan produk selain benzofuran dianggap sebagai produk lain. Adapun urutan selektivitas benzofuran dari masing-masing katalis adalah $\text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{MgF}_2 < \text{MgFOH} < \text{Mg}_{0,975}\text{Zn}_{0,025}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,950}\text{Zn}_{0,05}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,900}\text{Zn}_{0,100}\text{FOH} < \text{Mg}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{FOH}$. Katalis $\text{Mg}(\text{OH})_2$ memberikan selektivitas benzofuran 36,61% dengan konversi 36,88%. Katalis MgF_2 menghasilkan produk yang kurang selektif dibandingkan katalis MgFOH . Hal ini sesuai dengan laporan Wojciechowska dkk. (1980) bahwa MgF_2 menghasilkan selektivitas yang rendah sebagai katalis.



Gambar 4.16. Selektivitas Katalis terhadap Produk yang dihasilkan, benzofuran (■), Produk lain (▨).

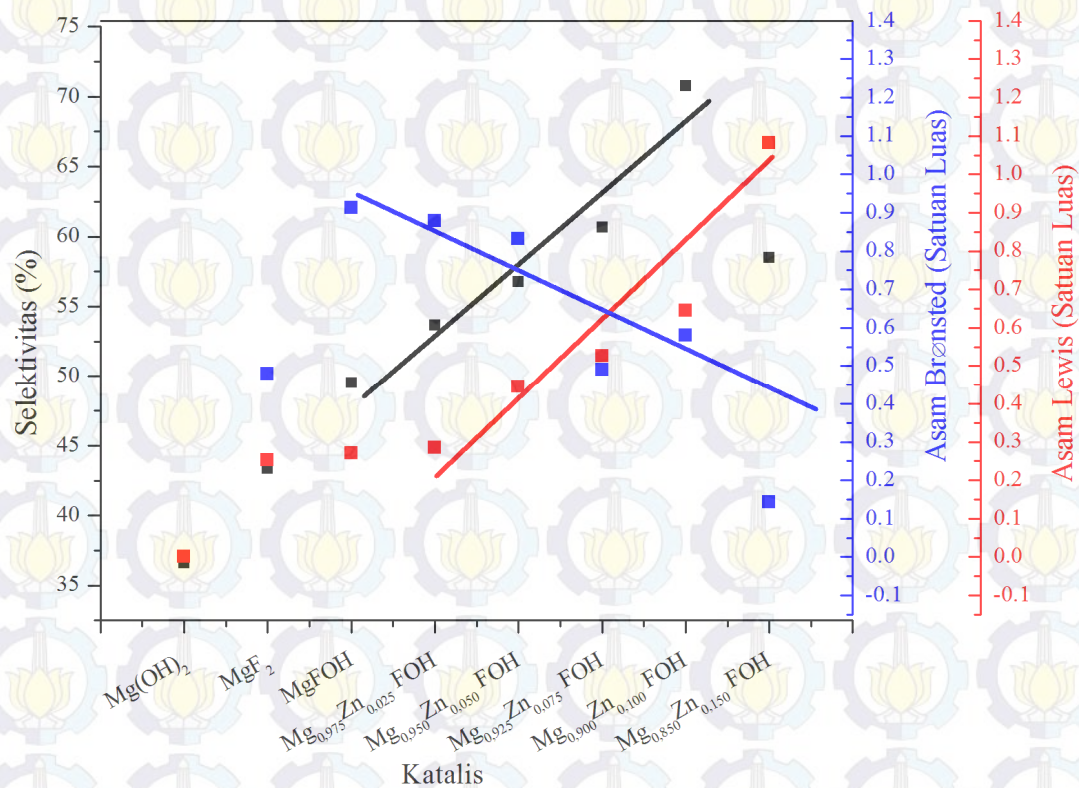
Doping Zn pada katalis MgFOH menunjukkan peningkatan selektivitas terhadap produk. Hal ini membuktikan bahwa katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ mampu menghasilkan produk yang selektif. *Doping* logam pada katalis MgFOH juga telah dilaporkan oleh Acham dkk. (2014) pada reaksi hidrogenasi olefin yang dapat meningkatkan selektivitas produk. Jika dihubungkan dengan diameter pori, katalis dengan diameter pori besar memberikan selektivitas yang rendah terhadap benzofuran. Adapun diameter pori katalis $Mg(OH)_2$ adalah 15,04 nm sedangkan MgF_2 adalah 12,01 nm. Katalis MgFOH dan katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ memiliki diameter pori seragam ± 3 nm.

Menurut Prasetyoko dkk. (2016) padatan katalis akan menyeleksi produk yang dihasilkan dimana katalis dengan pori yang besar akan menghasilkan produk samping yang lebih banyak dibanding pori kecil. Oleh karena itu, pada katalis $Mg(OH)_2$ dan MgF_2 produk samping yang dihasilkan lebih banyak dari benzofuran sedangkan pada katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ benzofuran yang diperoleh lebih banyak dibandingkan dengan produk lain. Hal ini menunjukkan bahwa diameter pori katalis $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ sesuai untuk reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol.

Selain dipengaruhi oleh diameter pori, selektivitas katalis juga dipengaruhi oleh keasaman katalis. Hal ini dibuktikan dengan perbedaan selektivitas pada katalis *doping* $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ dimana pada diameter pori yang sama, selektivitas benzofuran yang dihasilkan tidak sama. Oleh karena itu, diamati hubungan antara selektivitas benzofuran terhadap keasaman katalis. Wahyuni (2011) melaporkan adanya hubungan antara keasaman katalis dengan selektivitas produk pada reaksi alkilasi Friedel Crafts. Hubungan keasaman katalis terhadap selektivitas benzofuran ditampilkan pada Gambar 4.17.

Gambar 4.17 menunjukkan bahwa selektivitas katalis dipengaruhi oleh keasaman katalis. Semakin tinggi sisi asam Lewis maka selektivitas benzofuran semakin tinggi. Akan tetapi pada katalis $Mg_{0,85}Zn_{0,15}FOH$ selektivitas katalis mengalami penurunan. Penurunan selektivitas pada katalis *doping* $x = 0,15$ telah

dilaporkan oleh Wuttke dkk. (2012) pada reaksi sakarifikasi selulosa menjadi glukosa. Hal ini disebabkan oleh rendahnya sisi asam Brønsted pada katalis. Sisi asam Brønsted pada reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol berperan untuk menghasilkan karbokation. Akan tetapi jika sisi asam Brønsted terlalu tinggi maka produk hidrasi dari isofitol akan semakin banyak sehingga mengurangi selektivitas benzofuran (Setyawati, 2010).



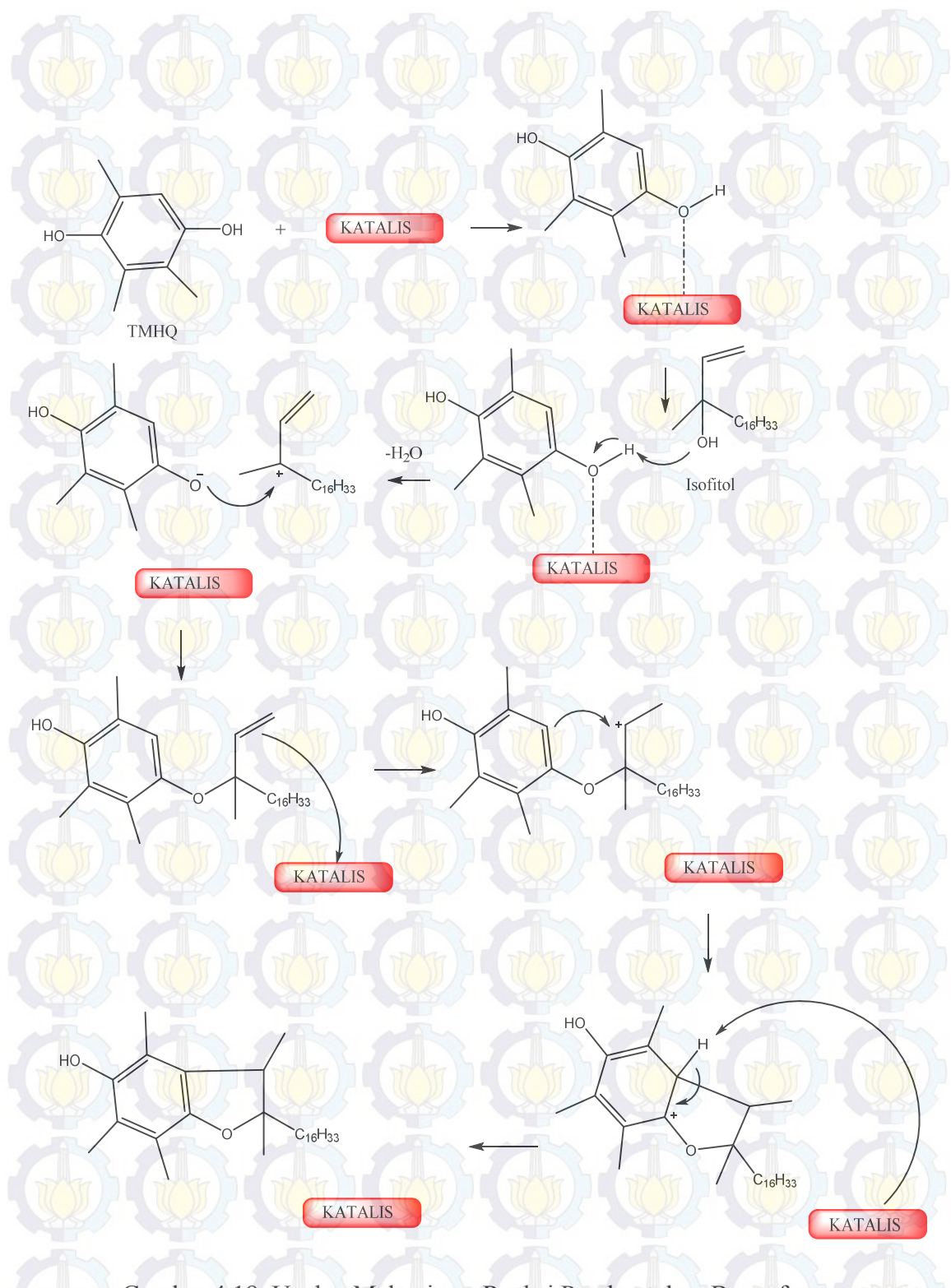
Gambar 4.17. Hubungan Keasaman Katalis terhadap Selektivitas Benzofuran

Jika ditinjau dari rasio sisi asam Brønsted terhadap Lewis maka, katalis dengan rasio hampir sama memberikan selektivitas paling tinggi dari semua katalis. Katalis Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH memberikan selektivitas tertinggi yaitu 70,75% kemudian diikuti katalis Mg_{0,925}Zn_{0,075}FOH dengan selektivitas 60,65%. Hal ini sesuai dengan laporan Liu dkk. (2015) bahwa katalis yang memiliki rasio asam Brønsted Lewis yang hampir sama memberikan selektivitas produk tertinggi. Hal ini dibuktikan

dengan katalis Brønsted -Lewis $[\text{HO}_3\text{SC}_3\text{Net}_3]\text{Cl-ZnCl}_2$ pada reaksi alkilasi isobutana dengan rasio 0,83 mampu memberikan selektivitas produk hingga 80%.

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan maka dapat diusulkan mekanisme reaksi antara TMHQ dan isofitol seperti yang ditampilkan pada Gambar 4.18. Reaksi alkilasi Friedel Crafts melibatkan substitusi aromatik elektrofilik dengan suatu elektrofil yang berasal dari karbokation. Menurut Fessenden dan Fessenden (1991), suatu masalah dalam reaksi alkilasi Friedel Crafts ialah substitusi suatu gugus alkil pada cincin aromatik akan mengaktifkan cincin sehingga substitusi kedua dapat juga terjadi. Untuk mengatasi masalah ini maka digunakan prekursor senyawa aromatik yang telah tersubstitusi seperti trimetilhidrokuinon (TMHQ). Gambar 4.18 memperlihatkan struktur TMHQ dimana cincin aromatik Benzena telah tersubstitusi oleh gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{CH}_3$.

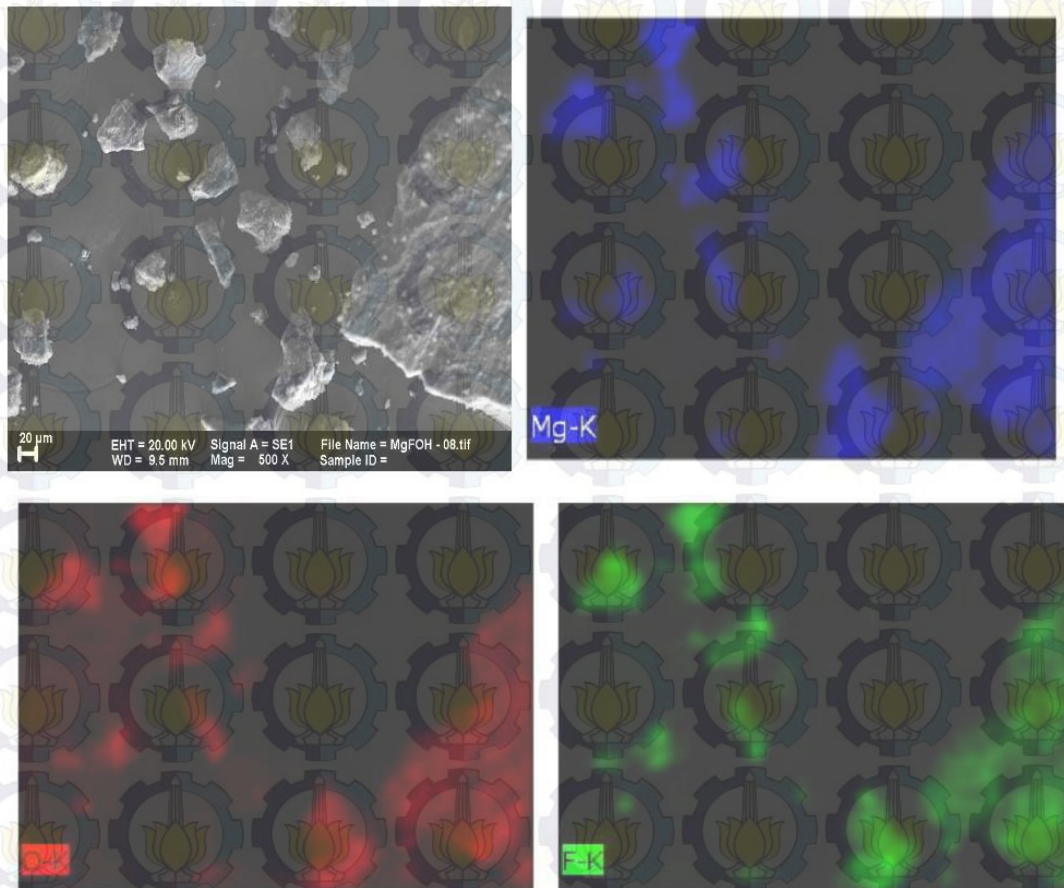
Mekanisme reaksi pada Gambar 4.18 menunjukkan bahwa sintesis benzofuran diawali dengan aktivasi TMHQ pada katalis. (A) Aktivasi katalis akan menyebabkan atom O dari TMHQ yang mempunyai pasangan elektron bebas berinteraksi dengan sisi asam Lewis sehingga TMHQ menjadi tidak stabil, (B) penambahan isofitol pada proses reaksi menyebabkan terbentuknya karbokation yang dihasilkan dari reaksi antara gugus OH pada isofitol dengan atom H dari TMHQ, (C) pada tahap ini, ikatan π pada isofitol berinteraksi dengan sisi asam Brønsted pada katalis sehingga terbentuk karbokation sekunder, (D) Karbokation ini kemudian mengalami alkilasi Friedel Crafts dengan cincin aromatik TMHQ dan terbentuk produk benzofuran.



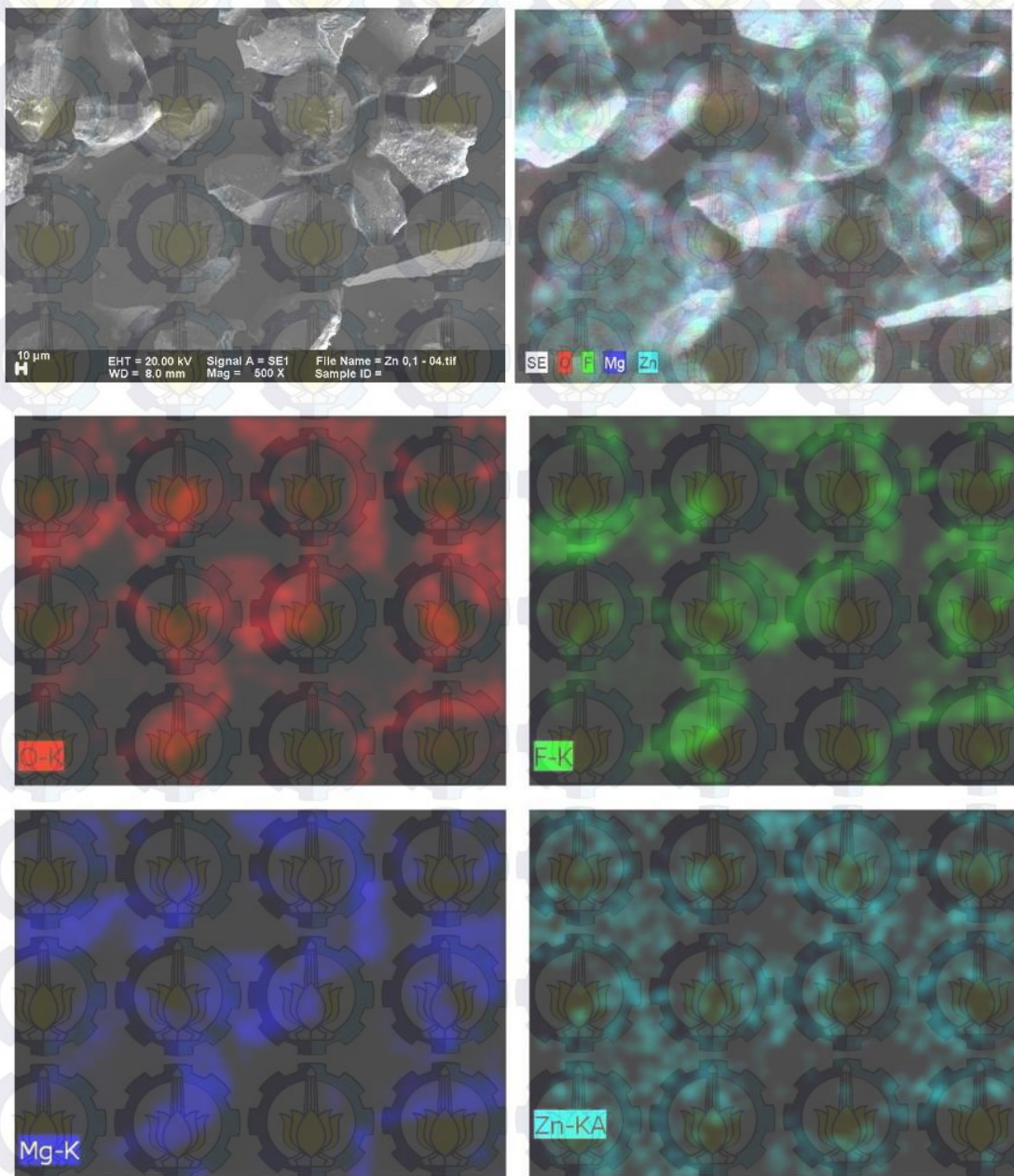
Gambar 4.18. Usulan Mekanisme Reaksi Pembentukan Benzofuran

4.4. Distribusi Unsur pada Permukaan MgFOH dengan SEM-EDX

Informasi morfologi dan distribusi unsur pada katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FOH}$ diperoleh dengan karakterisasi SEM-EDX. Pengamatan ini dilakukan pada katalis yang memiliki aktivitas tertinggi pada uji katalisis yaitu pada katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ yang memberikan konversi TMHQ dan produk benzofuran dengan hasil yang optimum. Hasil SEM-EDX juga dibandingkan dengan katalis MgFOH sebelum di-*doping* dengan Zn. Hasil SEM katalis MgFOH ditampilkan pada Gambar 4.19 sedangkan katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ ditampilkan pada Gambar 4.20.



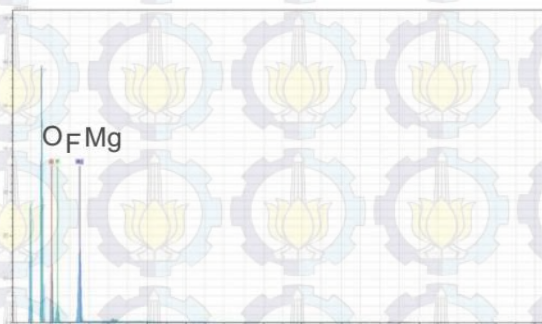
Gambar 4.19. Hasil SEM dan *Mapping* Katalis MgFOH



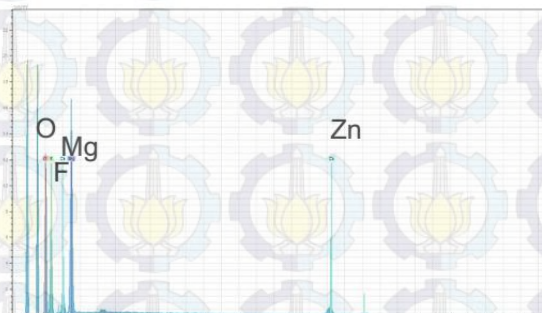
Gambar 4.20. Hasil SEM dan *Mapping* Katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$

Hasil SEM pada Gambar 4.19 dan 4.20 menunjukkan bahwa katalis MgFOH dan $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ memiliki morfologi yang tidak teratur. Selain pengujian dengan SEM, dilakukan karakterisasi dengan EDX (*Energy Dispersive X-Ray*). Hasil yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.21.

Gambar 4.21 menunjukkan bahwa Katalis MgFOH hanya memiliki unsur Mg, F dan O sedangkan pada katalis $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ terdapat puncak Mg, F, O dan Zn. Hasil ini diperkuat dengan pengujian *mapping* pada katalis yang ditampilkan pada Gambar 4.21. Hasil *mapping* menunjukkan keberadaan atom Zn pada kerangka katalis. Hal ini menyebabkan aktivitas dan selektivitas katalis pada reaksi alkilasi Friedel Crafts antara TMHQ dan isofitol menjadi bertambah. Hasil EDX dipengaruhi oleh nomor atom dimana semakin besar nomor atom energi interaksi yang diperlukan juga semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin banyak jumlah kulit yang terdapat pada atom tersebut. Adapun urutan energi interaksi dari yang terendah adalah $\text{O} < \text{F} < \text{Mg} < \text{Zn}$.



(a) MgFOH

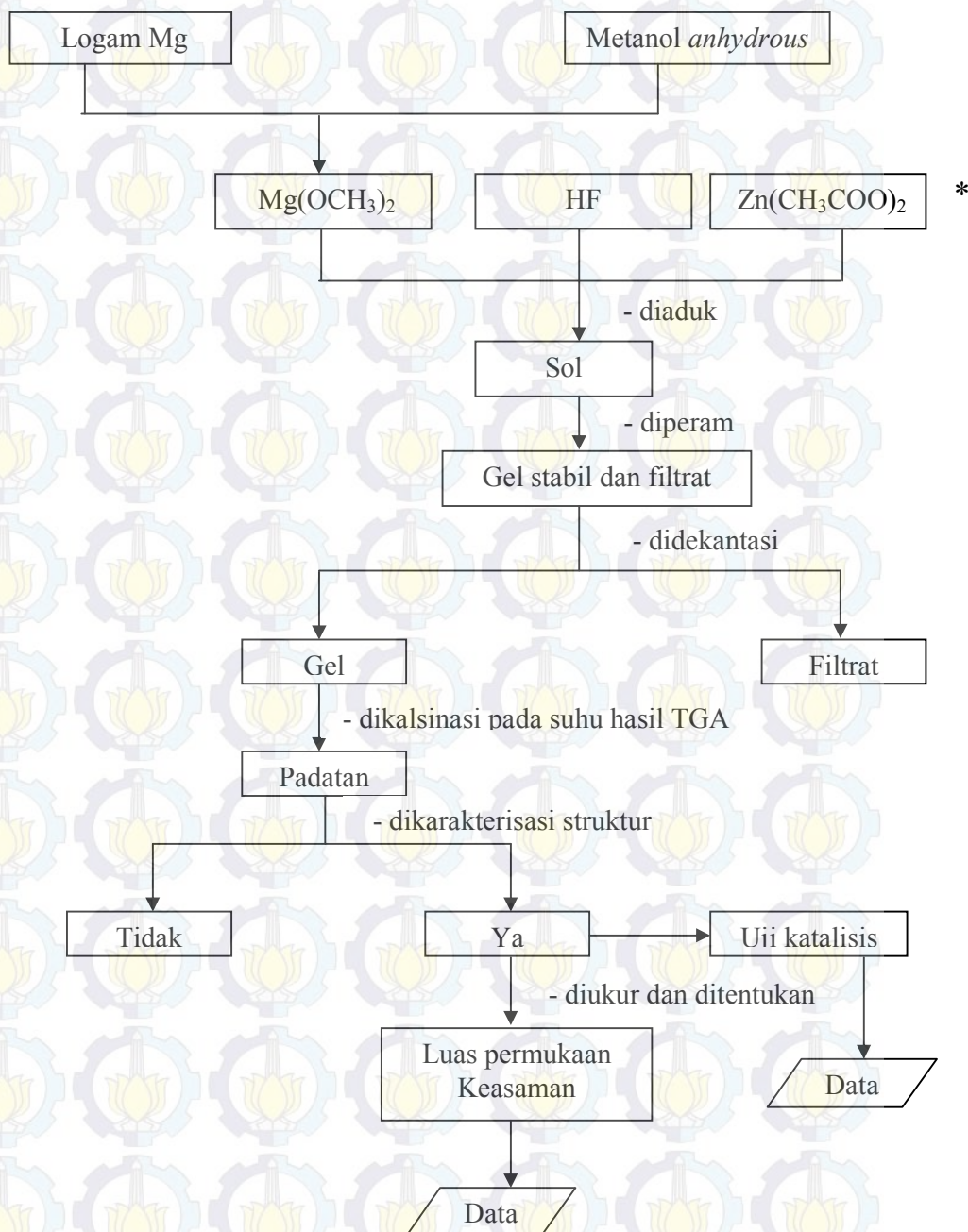


(b) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$

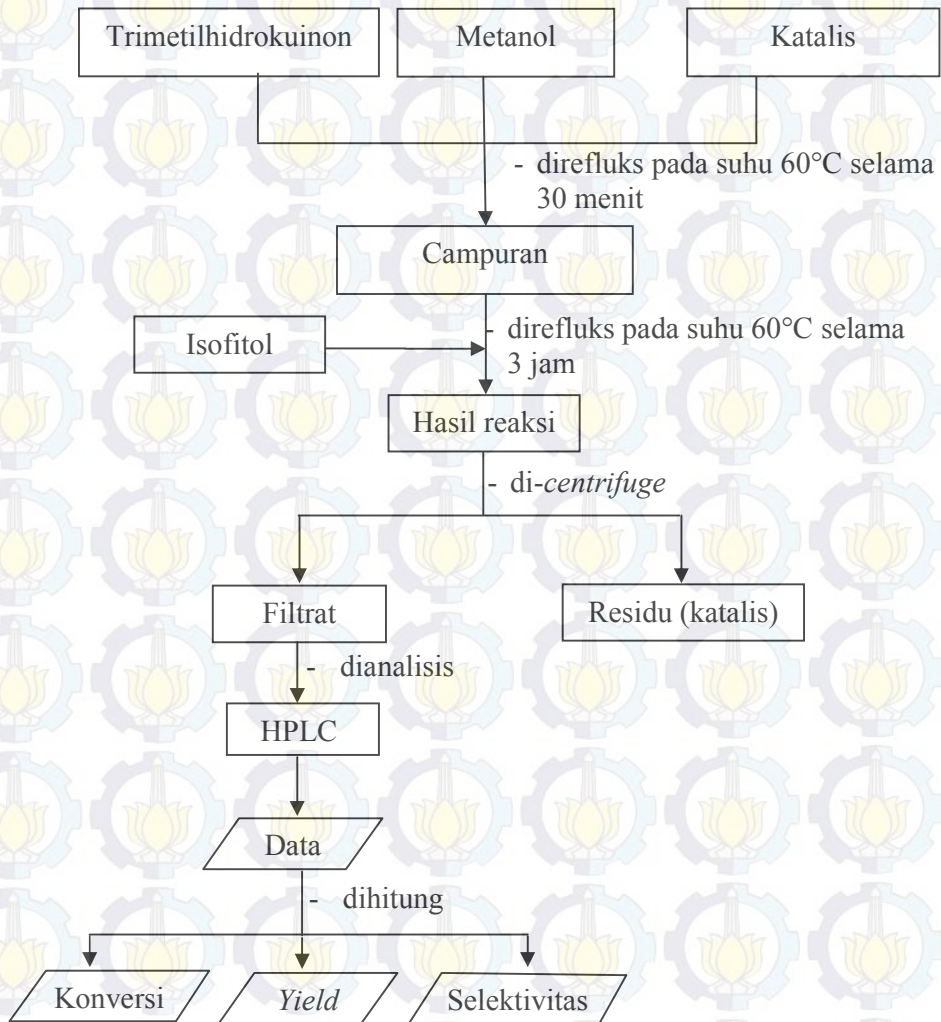
Gambar 4.21. Hasil EDX Katalis (a) MgFOH dan (b) $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$ pada Tegangan 20 Kv.

LAMPIRAN A : Skema Kerja

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



2. Katalisis Reaksi TMHQ dan Isofitol



LAMPIRAN B : Data Base PDF (Powder Diffraction File)

1. MgF₂

70-2269		Wavelength= 1.54060					C
MgF2		2 θ	Int	h	k	l	
Magnesium Fluoride		27.229	999*	1	1	0	
		35.254	173	1	0	1	
		38.888	7	2	0	0	
		40.430	767	1	1	1	
		43.700	247	2	1	0	
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		53.489	641	2	1	1	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 1.53		56.189	234	2	2	0	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)		60.788	144	0	0	2	
Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979)		83.517	41	3	1	0	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)		84.811	18	2	2	1	
		87.838	101	1	1	2	
		88.078	311	3	0	1	
		91.461	42	3	1	1	
		93.757	9	3	2	0	
a: 4.628(5) b: c: 3.045(3) A: C: 0.6580		94.549	1	2	0	2	
a: β : γ : Z: 2 mp:		97.818	40	2	1	2	
Ref: Ibid.		81.274	4	3	2	1	
Dx: 3.173 Dm: ICSD #: 008121		83.483	26	4	0	0	
		86.671	30	4	1	0	
		87.434	80	2	2	2	
		89.847	39	3	3	0	
Peak height intensity, R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: UP6. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.							

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

2. Mg(OH)₂

07-0230		Wavelength= 1.54056				i
Mg(OH) ₂		2 θ	Int	h	k	l
Magnesium Hydroxide		18.596	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
		141.820	4	1	1	5
		156.697	4	2	2	0
Rad.: CuK α 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						
Ref: Ibid.						
Dx: 2.368 Dm: SS/FOM: F ₂₆ = 28(0.029, 32)						
Ref: Ibid.						
Color: Colorless						
Pattern taken at 26 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, from MgO and water held at 600 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.						

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

LAMPIRAN C : Penentuan Integrasi Piridin FTIR

a. Katalis MgF_2

SHIMADZU

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area
1	1458.23	1.775077	0.044881	1464.02	1456.3	0.25178
2	1491.02	1.874691	0.056315	1494.88	1479.45	0.11078
3	1521.89	1.971607	0.039631	1525.74	1519.96	0.33288
4	1541.18	2.078071	0.103963	1548.89	1533.46	0.47949
5	1560.46	2.078724	0.078076	1568.18	1556.61	0.47835
6	1647.26	2.082795	0.052058	1653.05	1645.33	0.81538

Comment:
MGF2 Py

Date/Time; 1/15/2016 1:00:46 PM
No. of Scans; 20
Resolution; 4 [1/cm]
Apodization; Happ-Genzel

LAMPIRAN D : Hasil Pengukuran S_{BET} DAN Porositas Katalis

1. $Mg(OH)_2$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.029.2016
Sample Desc: $Mg(OH)_2$
Sample weight: 0.1522 g
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 494.5 min
Cell ID: 95

Date: 2016/03/08

Filename:

Comment:

Sample Volume:

Outgas Temp:

Bath Temp:

Equil time:

End of run:

Report

Operator: Indra Nafiyanto

C:\QCdata\Physisorb\SAA 029 2016.qps

terkalibrasi

Sample Volume:

300.0 C

77.3 K

60/60 sec (ads/des)

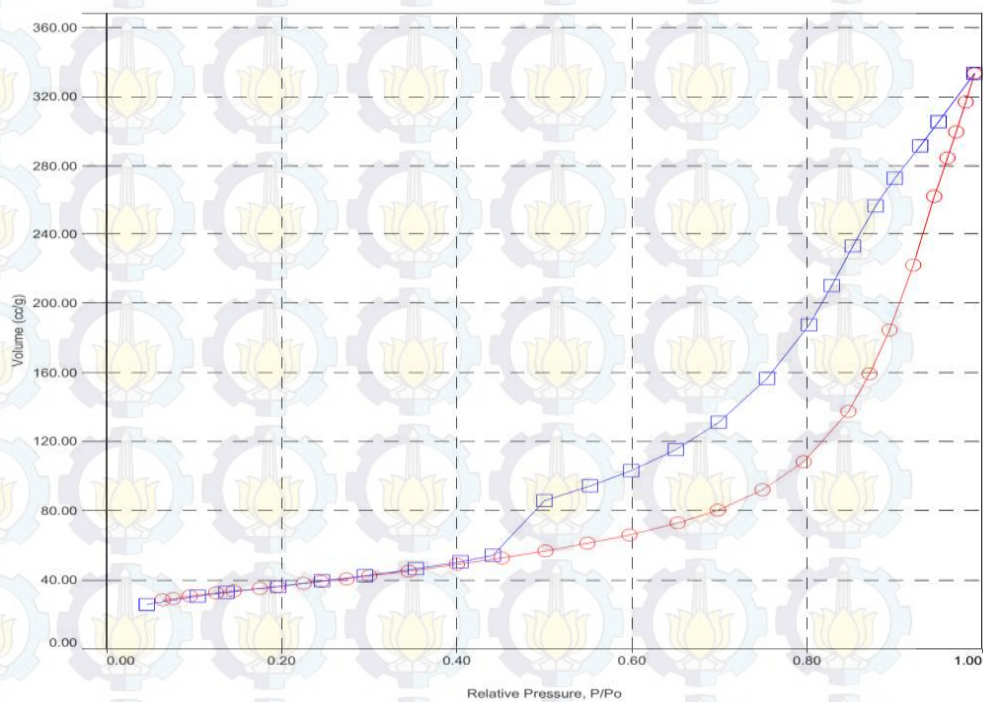
2016/03/08 21:11:54

Date: 3/14/2016

Equil timeout:
Instrument:

240/240 sec (ads/des)
Nova Station A

Isotherm * Linear



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

Report id: {1399704597:20160314 083149703} Page 1 of 1

BET summary

Slope = 26.099
Intercept = 2.582e-01
Correlation coefficient, r = 0.999996
C constant = 102.090
Surface Area = 132.130 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 131.488 m²/g
Pore Volume = 0.512 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 75.220 Å

2. MgF_2

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.028.2016
Sample Desc: MgF_2
Sample weight: 0.158 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 219.9 min
Cell ID: 96

Date: 2016/03/03

Filename:
Comment:
Sample Volume: 0.00946 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2016/03/03 18:46:53

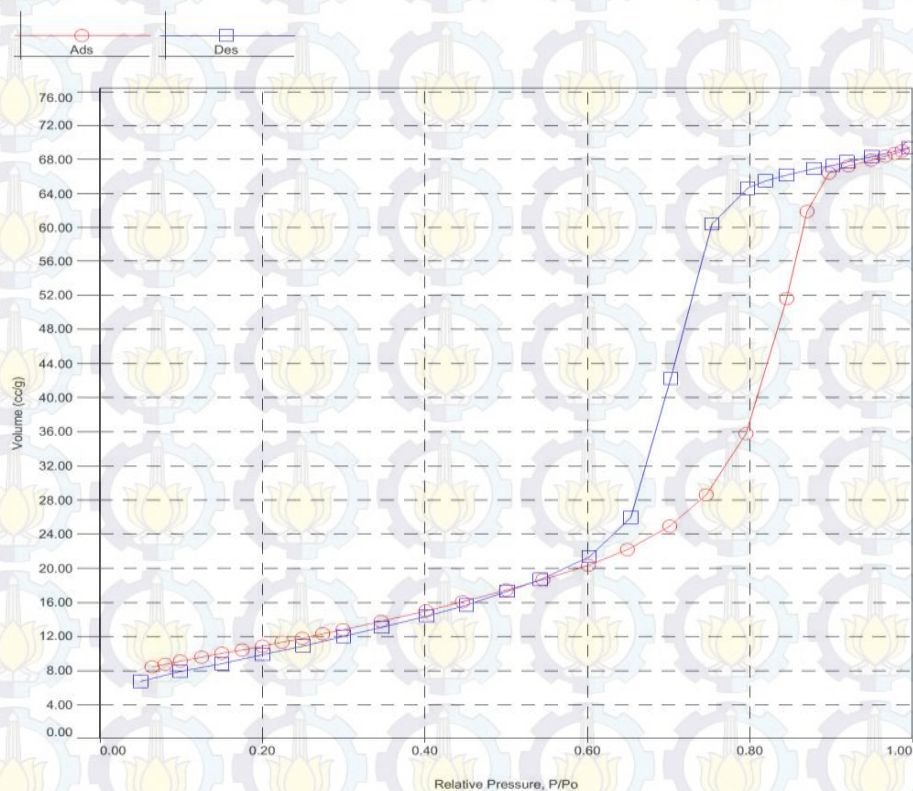
Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QCdata\Physisorb\SAA 028 2016.qps

Date: 3/11/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 85.367
Intercept = 1.196e+00
Correlation coefficient, r = 0.999919
C constant = 72.357
Surface Area = 40.231 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 41.772 m²/g
Pore Volume = 0.107 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 60.058 Å

3. MgFOH

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.030.2016
Sample Desc: MgFOH
Sample weight: 0.114 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 324.9 min
Cell ID: 96

Date: 2016/03/11

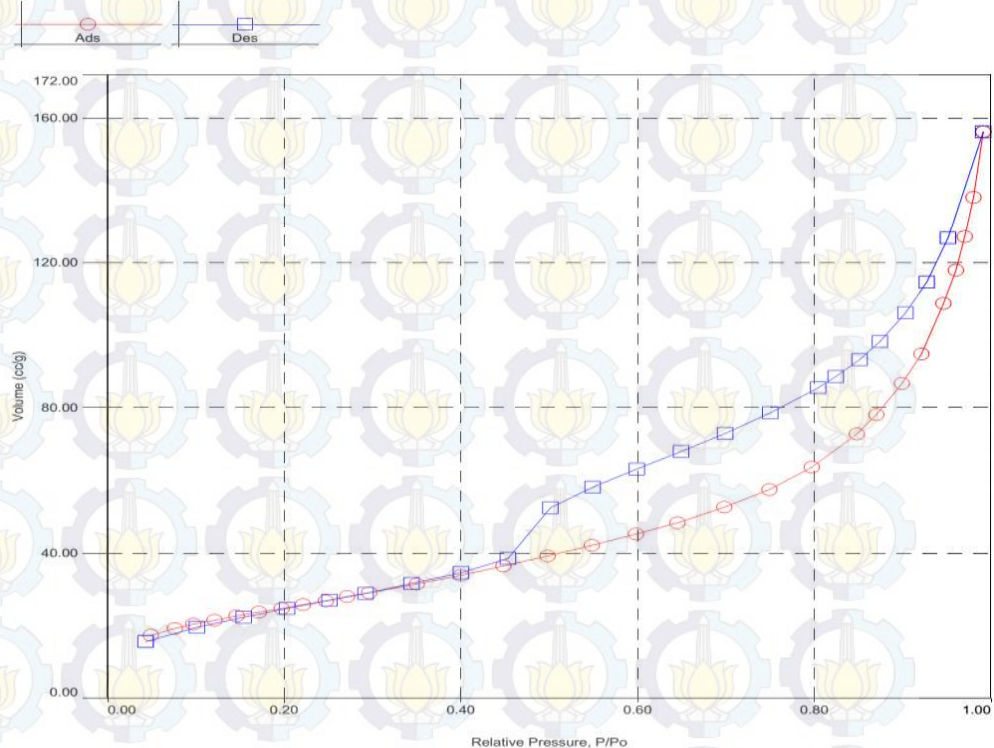
Filename: C:\QCdata\Physisorb\SAA 030 2016.qps
Comment: terkallibrasi
Sample Volume: 0.01556 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2016/03/11 21:25:36

Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QCdata\Physisorb\SAA 030 2016.qps
Date: 3/14/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 37.069
Intercept = 5.844e-01
Correlation coefficient, r = 0.999980
C constant = 64.428
Surface Area = 92.488 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 68.644 m²/g
Pore Volume = 0.226 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.279 Å

4. $\text{Mg}_{0.975}\text{Zn}_{0.025}\text{FOH}$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.031.2016
Sample Desc: Zn 2.5%
Sample weight: 0.1549 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 350.9 min
Cell ID: 95

Date: 2016/03/14

Filename: C:\QCdata\Physisorb\SAA 031 2016.qps
Comment: terkalibrasi
Sample Volume: 0.04705 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2016/03/14 18:25:32

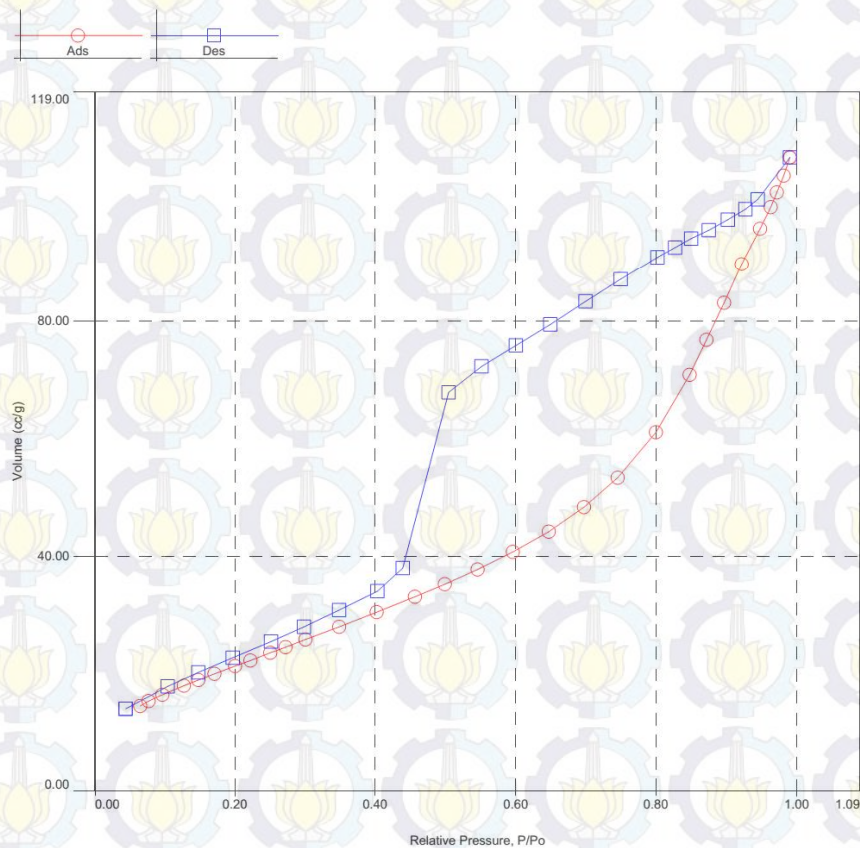
Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QCdata\Physisorb\SAA 031 2016.qps

Date: 3/15/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 40.065
Intercept = 1.291e+00
Correlation coefficient, r = 0.999842
C constant = 32.031
Surface Area = 84.208 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 65.054 m²/g
Pore Volume = 0.155 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.272 Å

5. $\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{FOH}$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.032.2016
Sample Desc: Zn 5%
Sample weight: 0.1687 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 415.9 min
Cell ID: 96

Date: 2016/03/16

Filename:
Comment:
Sample Volume:
Outgas Temp:
Bath Temp:
Equil time:
End of run:

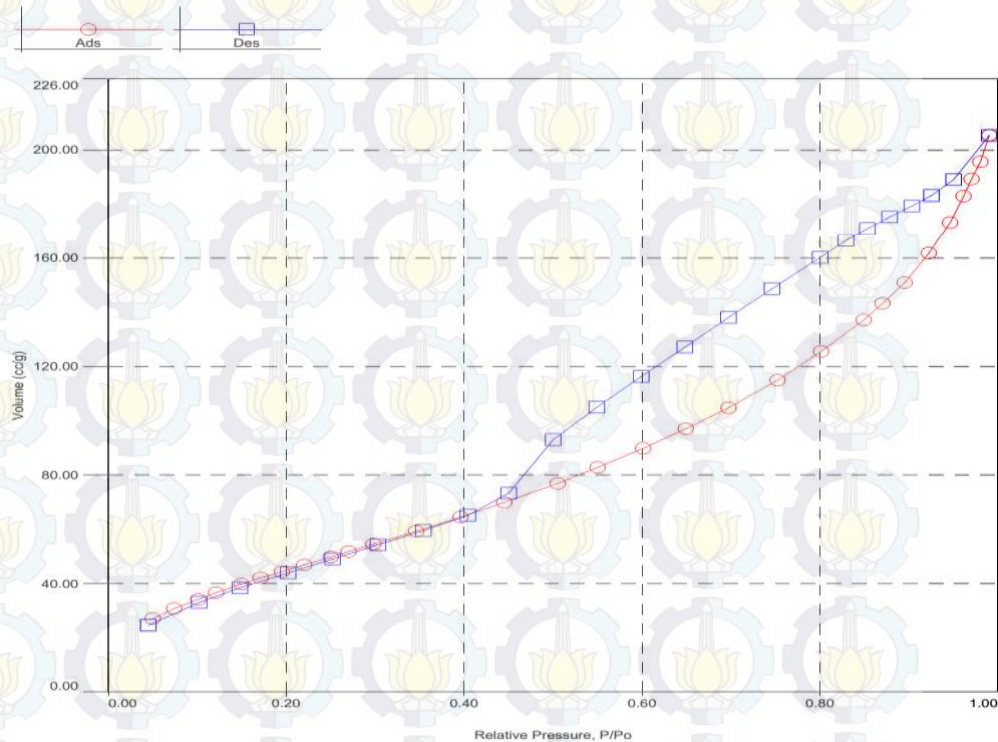
Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QCdata\Physisorb\SAA.032.2016.qps
terkalibrasi
0.02829 cc
300.0 C
77.3 K
60/60 sec (ads/des)
2016/03/16 18:04:34

Date: 4/1/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 18.603
Intercept = 7.167e-01
Correlation coefficient, r = 0.999672
C constant = 26.956
Surface Area = 180.255 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 135.114 m²/g
Pore Volume = 0.290 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.150 Å

6. $\text{Mg}_{0.925}\text{Zn}_{0.075}\text{FOH}$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.033.2016
Sample Desc: Zn 7,5%
Sample weight: 0.1687 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 407.4 min
Cell ID: 95

Date: 2016/03/18

Filename: terkallibrasi
Sample Volume: 0.02513 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2016/03/18 20:38:28

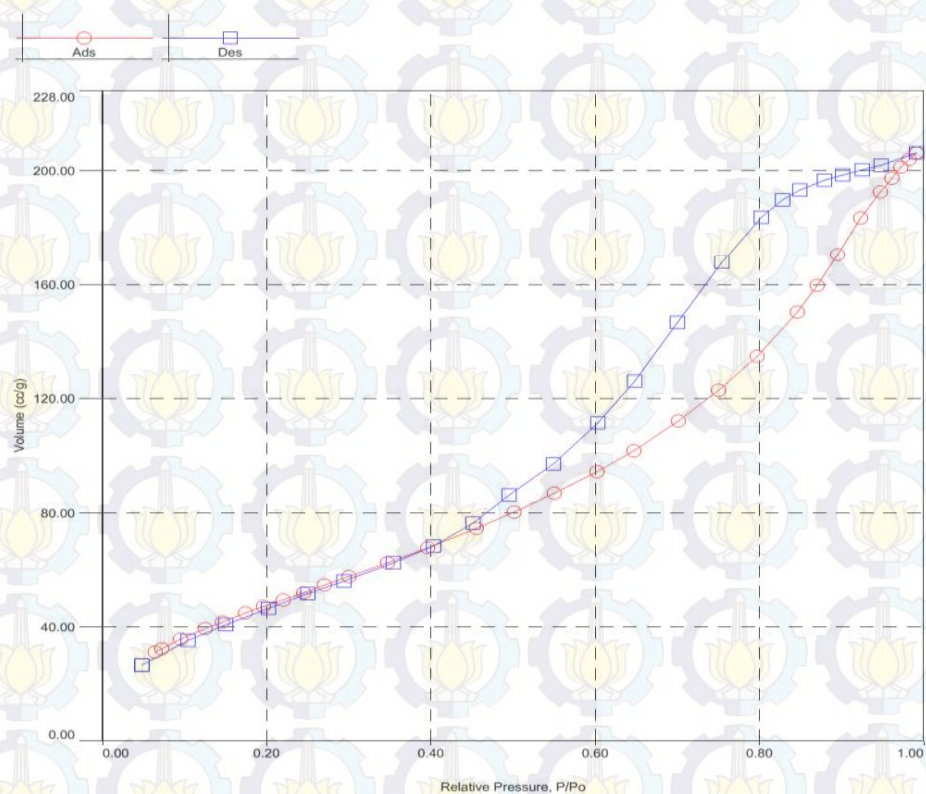
Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QCdata\Physisorb\SAA 033 2016.qps

Date: 4/6/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 17.662
Intercept = 6.620e-01
Correlation coefficient, r = 0.999861
C constant = 27.680
Surface Area = 190.055 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 145.792 m²/g
Pore Volume = 0.293 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.163 Å

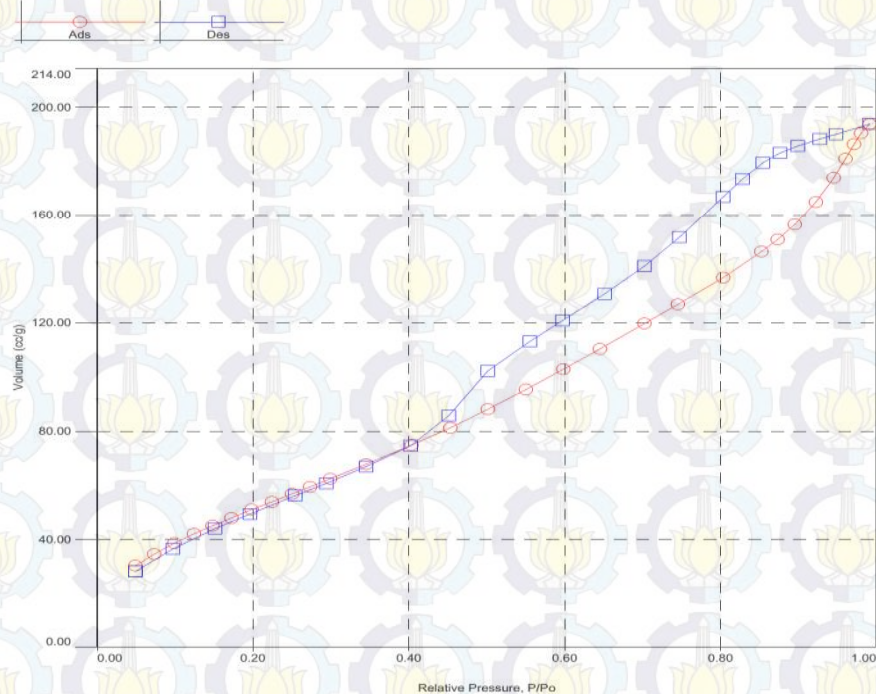
7. $\text{Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{FOH}$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis	Date: 2016/03/22	Report	Date: 4/6/2016
Operator: Indra Nafiyanto	Filename: C:\QCdata\Physisorb\SAA 034 2016.qps	Operator: Indra Nafiyanto	
Sample ID: SAA.034.2016	Comment: terkalibrasi	Sample Volume: 0.02785 cc	
Sample Desc: Zn 10%	Sample Volume: 0.02785 cc	Outgas Temp: 300.0 C	
Sample weight: 0.187 g	Bath Temp: 77.3 K	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Outgas Time: 3.0 hrs	End of run: 2016/03/22 20:43:39	Instrument: Nova Station A	
Analysis gas: Nitrogen			
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)			
Analysis Time: 416.3 min			
Cell ID: 95			

Isotherm * Linear



BET summary

Slope = 16.209
Intercept = 6.560e-01
Correlation coefficient, r = 0.999714
C constant = 25.710
Surface Area = 206.488 m²/g

BJH adsorption summary

Surface Area = 147.930 m²/g
Pore Volume = 0.265 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.248 Å

8. $\text{Mg}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FOH}$

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis

Operator: Indra Nafiyanto
Sample ID: SAA.035.2016
Sample Desc: Zn 15%
Sample weight: 0.1414 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 317.2 min
Cell ID: 95

Date: 2016/03/31

Filename:
Comment:
Sample Volume:
Outgas Temp:
Bath Temp:
Equil time:
End of run:

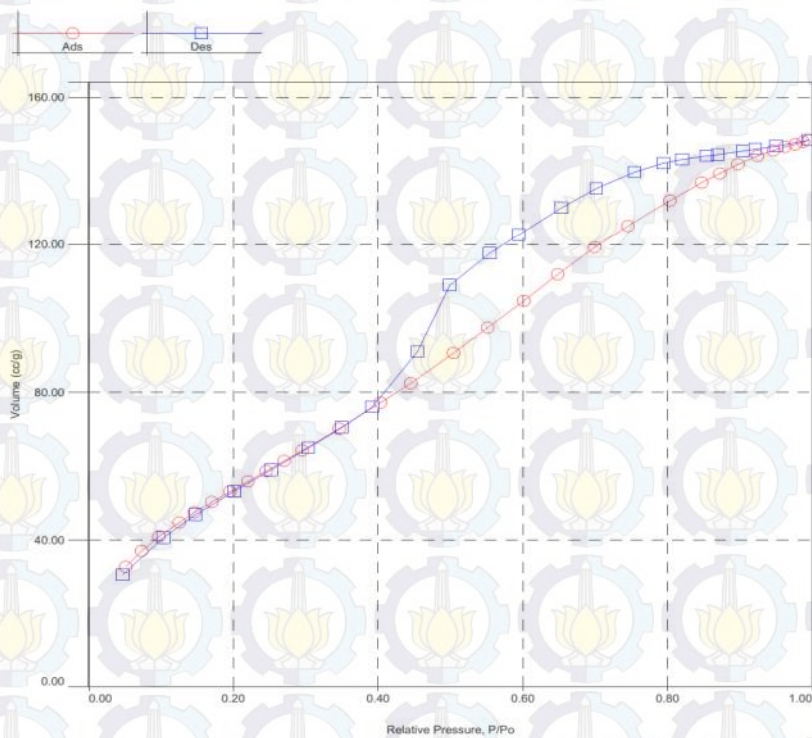
Report

Operator: Indra Nafiyanto
C:\QC\data\Physisorb\SAA 035 2016.qps
terkalibrasi
0.03602 cc
300.0 C
77.3 K
60/60 sec (ads/des)
2016/03/31 14:17:12

Date: 4/7/2016

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Isotherm * Linear



BET summary

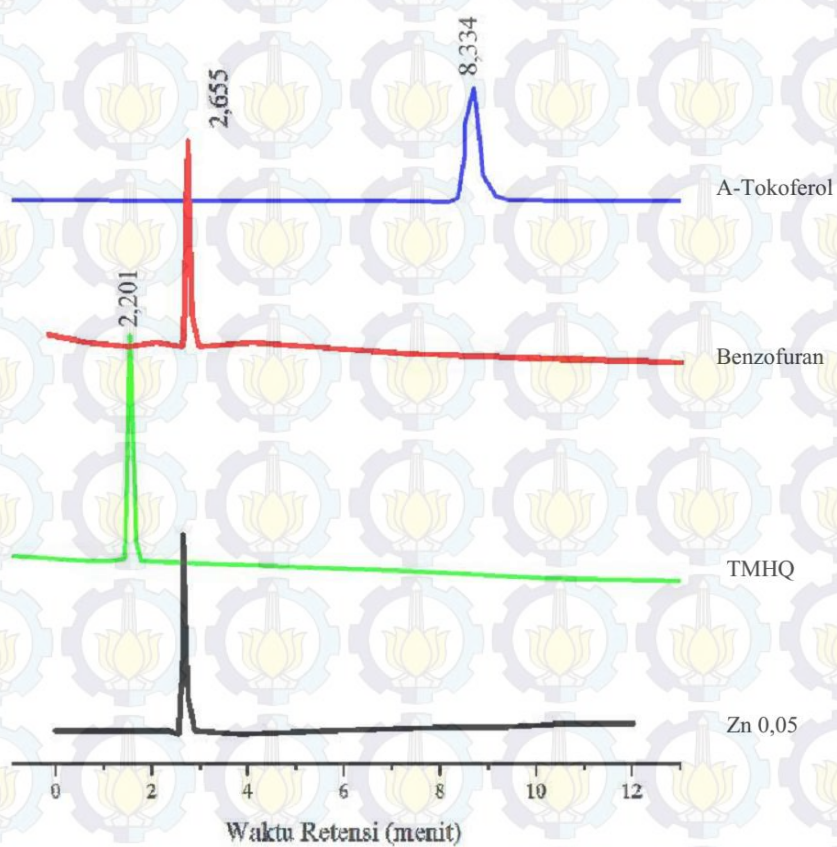
Slope = 15.823
Intercept = 5.574e-01
Correlation coefficient, r = 0.999875
C constant = 29.388
Surface Area = 212.608 m²/g

LAMPIRAN D : Hasil Analisis HPLC

1. Penentuan Waktu Retensi Larutan Standar

Tabel D.1. Waktu Retensi Larutan Standar

Standar	Waktu Retensi (menit)
TMHQ	$\pm 2,201$
α -Tokoferol	$\pm 8,334$
Benzofuran	$\pm 2,655$



Gambar D.1. Kromatogram Standar dan Hasil Katalisis dengan Katalis Zn 0,05.



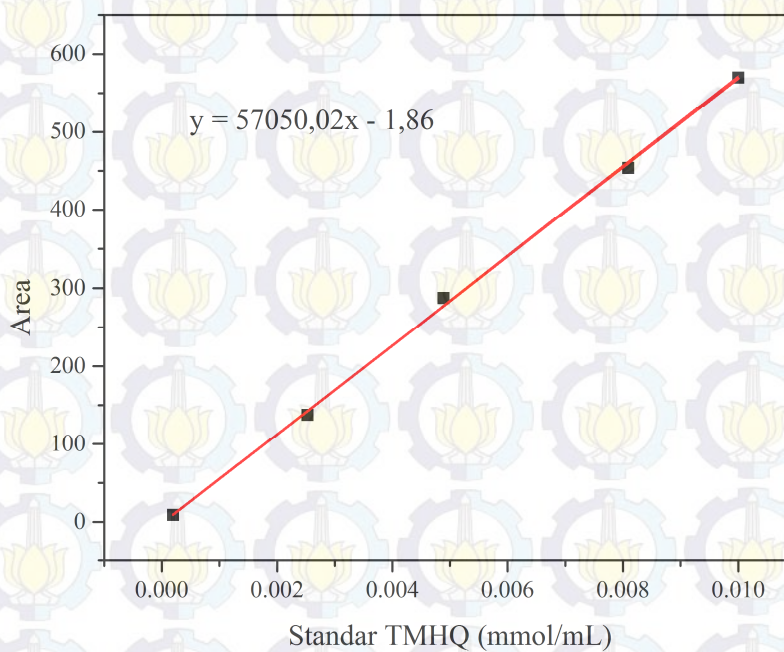
Gambar D.2. Kromatogram HPLC Katalis $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$ pada Reaksi TMHQ dan Isofitol

2. Kurva Kalibrasi Larutan Standar

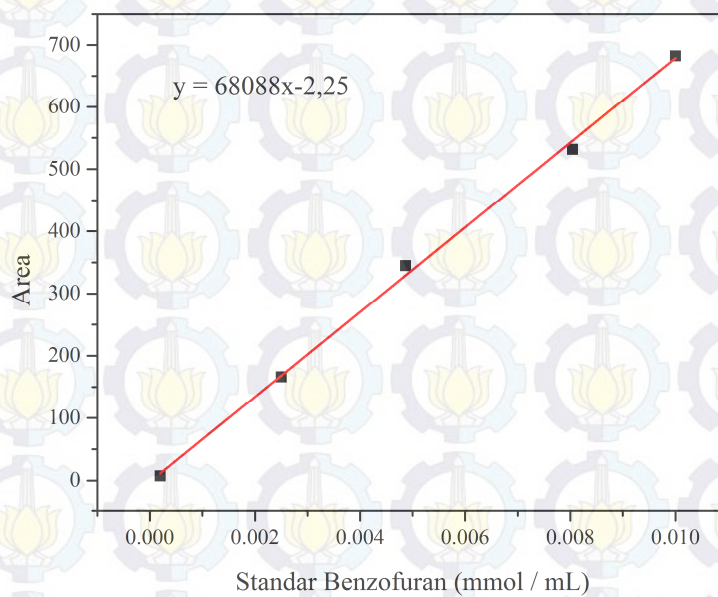
Tabel D.2. Hubungan antara Konsentrasi Larutan Standar dengan Luas Area.

Konsentrasi (mmol/mL)	Luas area		
	TMHQ	Benzofuran	α -Tokoferol
0.01	569.637	682.7	566.34
0.008	453.71	531.48	447.01
0.005	287.3	323.89	277.14
0.0025	140.539	165.88	113.24
0.0002	8.943	7.39	9.82

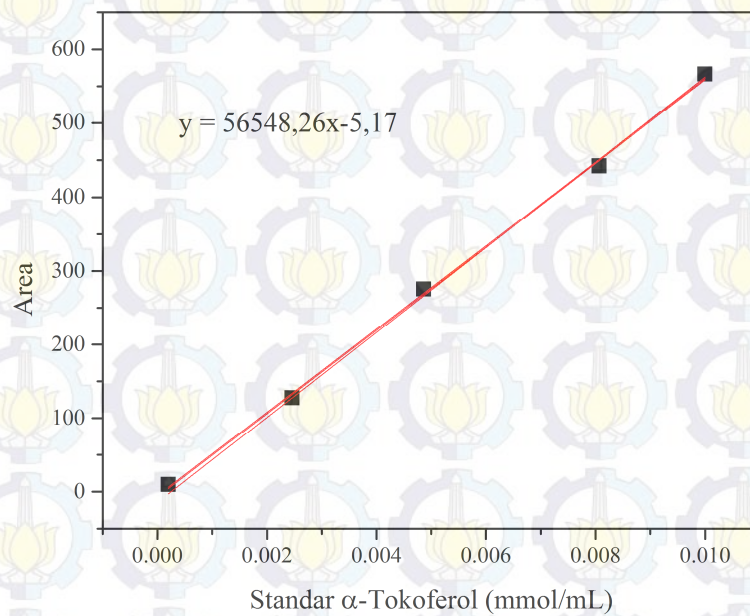
a. Kurva Kalibrasi TMHQ



b. Kurva Kalibrasi Benzofuran



c. Kurva Kalibrasi α -Tokoferol



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

1. Perhitungan Aktivitas Katalis

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

2. Perhitungan Yield Katalisis

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

3. Perhitungan Selektivitas Katalis

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

1. Konversi TMHQ

Contoh Perhitungan pada katalis $\text{Mg}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}\text{FOH}$

➤ **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 = konsentrasi (mmol / mL) dan y = luas area

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

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

$$\text{mmol TMHQ sisa} = 0,000033 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,00033 \text{ mmol}}$$

➤ **ekstrak metanol**

Luas area pada waktu retensi 2,202 adalah 234,88

$v = 10 \text{ mL}$

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

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

$$x = \frac{234,88 + 1,86}{57050,02} = 0,00415 \text{ mmol / mL}$$

mmol TMHQ sisa = $0,00415 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,0415 \text{ mmol}}$

Diperoleh mmol total = ekstrak heksana + ekstrak metanol

$$= 0,0003 \text{ mmol} + 0,0415 \text{ mmol}$$

$$= \mathbf{0,0418 \text{ mmol}}$$

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

$$\text{Konversi} = \frac{0,16 - 0,0418}{0,16} \times 100\% = 73,88\%$$

2. Selektivitas dan Yield Benzofuran

➤ **Ekstrak heksana**

Luas area pada waktu retensi 2,661 menit adalah 393,43

volume = 10 mL

Persamaan Regresi Linear Benzofuran :

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

$$x = \frac{y + 2,246}{68088,06} = x = \frac{393,43 + 2,246}{68088,06} = 0,0058 \text{ mmol / mL}$$

mmol Benzofuran = $0,0058 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,058 \text{ mmol}}$

➤ **Ekstrak metanol**

Luas area pada waktu retensi 2,661 menit adalah 90,58

volume = 10 mL

Persamaan Regresi Linear Benzofuran :

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

$$x = \frac{y + 2,246}{68088,06} = x = \frac{90,58 + 2,246}{68088,06} = 0,0013 \text{ mmol / mL}$$

mmol Benzofuran = $0,0013 \text{ mmol / mL} \times 10 \text{ mL} = \mathbf{0,013 \text{ mmol}}$

mmol Benzofuran total = ekstrak heksana + ekstrak metanol

= $0,058 \text{ mmol} + 0,013 \text{ mmol}$

= **0,078 mmol**

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

$$\text{Selektivitas} = \frac{0,078}{0,16 - 0,023} \times 100\% = 60,65\%$$

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

$$\text{Yield} = \frac{0,078}{0,16 - 0,0418} \times 73,88\% = 44,81\%$$

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 D.3.

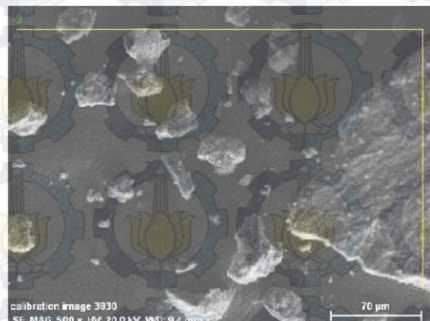
Tabel D.3. Hasil Perhitungan Konversi, Selektivitas dan Yield dari setiap Katalis

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} Zn _{0,025} FOH	65.00	53.65	46.34	34.87	30.13
Mg _{0,95} Zn _{0,05} FOH	69.69	56.77	43.22	39.56	30.12
Mg _{0,925} Zn _{0,075} FOH	73.88	60.65	39.34	44.81	29.06
Mg_{0,9}Zn_{0,1}FOH	86.13	70.75	29.24	60.93	25.18
Mg _{0,85} Zn _{0,15} FOH	85.38	58.56	41.43	50.00	35.37

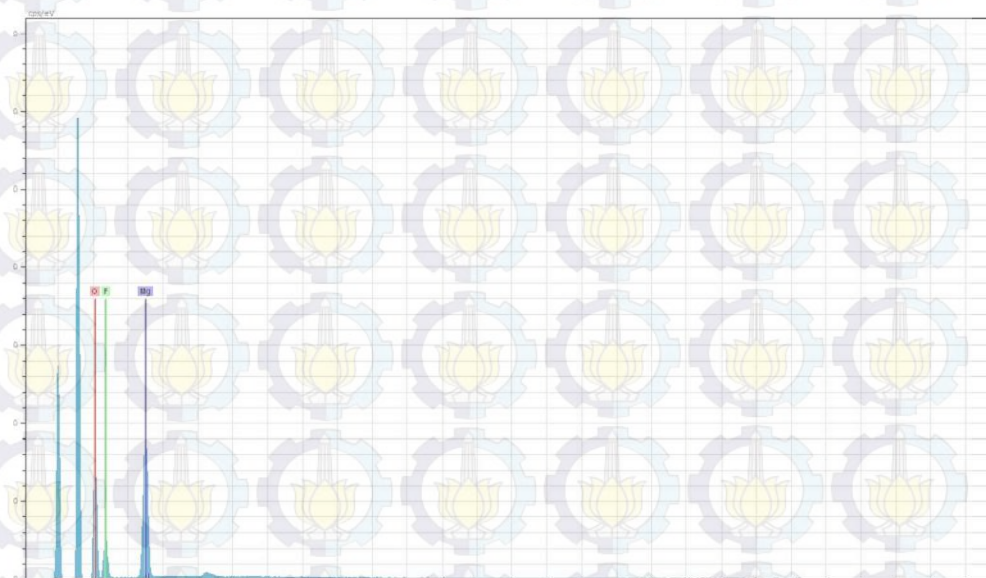
LAMPIRAN E : Hasil Karakterisasi SEM-EDX

a. Katalis MgFOH

MgFOH



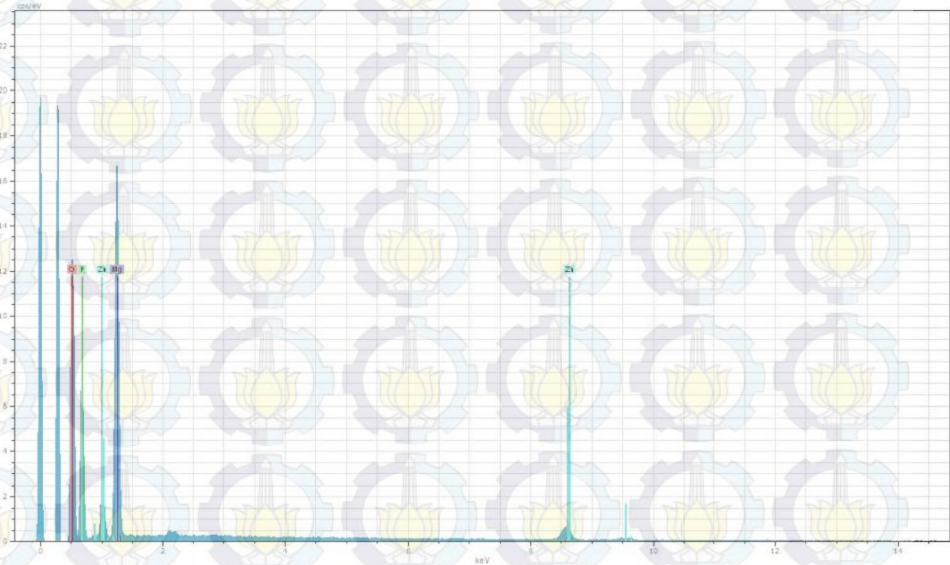
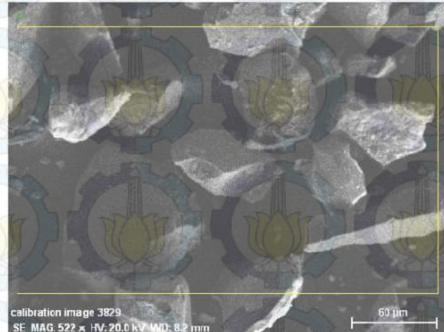
calibration image 3830
SE MAG 500 x HV 20.0 kV WD: 9.4 mm
calibration image 3830 Date: 4/20/2016
1:46:49 PM Image size: 512 x
34 Mag: 499.99997 x HV: 20.0 kV



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

b. $\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{FOH}$

Zn 0,1



DAFTAR PUSTAKA

- Abulais, D., (2015), “Sintesis dan Kinerja katalis ZnO berpendukung MgF₂ pada Reaksi Asetilasi Glycerol”. *Tesis*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- 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
- Ahmad, K., Sharma, S., dan Bedi, P.M.S.,(2014), “Silica Supported Brönsted Acids as Catalyst in Organic Transformations: A Comprehensive Review.” *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 36, No. 4, hal. 520–549
- Ammar, M., Jiang, S., dan Ji, S., (2016), “Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.233, hal. 303-310.
- Atkins, P., Fraser A., Tina O., Jonathan R., dan Mark W., (2009), *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, Edisi 5, W.H. Freeman
- Arifiyana, S., (2013), “Aktivitas Katalis Ca_{1-x}Fe_xF₂ Pada Reaksi Trimetilhidrokuinon dan Isofitol”. Skripsi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Arvela, P, M., Kumar, N., Nieminen, V., Sjöhlm, R., Salmi, T., dan Murzin, D, Y., (2004), “Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials”, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, hal.155-169.
- Augustine. R.L., (1996), “Heterogenous Catalysis for Chemist”, *Marcel Dekker*, New York.
- Ayudianingsih, U., (2007). “Pengaruh Ukuran Partikel Al-Bentonit sebagai Katalis Padat dalam Upaya Optimalisasi α-tokoferol”. *Skripsi*, Departemen Kimia FMIPA Universitas Airlangga. Surabaya
- A’yuni, Q, (2015), “ Sintesis dan Karakterisasi Katalis MgF₂ Metode Sol Gel dengan Gelatin Agen Etanol dan Etilen Glikol serta Kinerjanya pada Reaksi Asetilasi Gliserol”, *Tesis*, Jurusan Kimia ITS, 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., (2007), "Rare Earth Triflate Catalysts in the Synthesis of Vitamin E and it's Derivatives". *Catalysis Today*. Vol 121, hal 65–70.
- Bonrath, W., Eggersdorfer M., dan Netscher T., (2007), "Catalysis in The Industrial Preparation of Vitamins and Nutraceuticals". *Catalysis Today*. Vol 121, hal. 45–57
- Broom, D. P., (2011), "Hydrogen Storage Materials : "The Characterisation of Their Storage Properties", *Springer*, London, ISBN 978-0-85729-220-9
- Campanati, M., Fornasari, G., dan Vaccari, A., (2003), "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts," *Catalysis Today*, Vol.77, hal. 299- 314.
- 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*. **391**, 169–174.
- 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(1), hal 25-36.
- 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, No. 16, hal. 2517–2524.
- Das, P., dan Linert, W., (2016), "Schiff Base-Derived Homogeneous and Heterogeneous Palladium Catalysts for The Suzuki–Miyaura Reaction", *Coordination Chemistry*, Vol.311, hal. 1-23.
- Davis , O., (2015), "Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions", *Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA*, Weinheim, Germany.

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

Devadas, M., (2006), "Selective Catalytic Reduction (SCR) of Nitrogen Oxides with Ammonia over Fe-ZSM-5", *Dissertation*, Swiss Federal Institute of Technology Zurich

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

Elaine, C, D., Jeffery, G., dan Weissman., (1995), "FTIR Analysis of Borate Promoted Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrotreating", *Colloids and Surface*, Vol.105, hal. 123-132

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

Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., (2009), *Handbook Heterogenous Catalysis*. Third., Willey-VCH Verlag gmbH and Co.KGaA, Weinheim.

Fonds der Chemischen Industrie.,(1996), *Katalyse*, Textheft 19, "Herausgeber, Fonds der Chemischen Industrier nur Forderung der Chemie and Biologischen Chemie inVerband der Chemischen", Frankfurt, ISSN 0174-366X

Fernandez, B, R., (2011), "Metode-metode sintesis nanopartikel", *Universitas Andalas*

Fellenz, N., Bengoa, J., Marchetti, S., dan Gervasini, A., (2012), Influence of The Brönsted And Lewis Acid Sites on The Catalytic Activity and Selectivity of Fe/MCM-41 System, *Applied Catalysis A : General*, Vol. 435-436, hal. 187-196

Fessenden, R.F., dan Fessenden, J.S., (1996), *Kimia Organik*, Edisi Ketiga, Jilid II Erlangga, Jakarta

Finkelshtein, E.I., Morozova, T.A., Shamsiev, R.S., Belozertseva, E.A., dan Katsman, E, A., (2016), "Self Association of α -Tocopherol in Solutions: Infrared Absorption and Theoretical Study." *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1109, hal. 74–81.

Frouiri, F., Célérier, S., Ayrault, P., dan Richard, F. (2015), "Inorganic Hydroxide Fluorides as Solid Catalysts for Acylation of 2-Methylfuran by Acetic Anhydride." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 168–169, hal. 515–523.

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, No.1, hal. 3–14.

Guignard, C., Pédrón, V., Richard, F., Jacquot, R., Spagnol, M., Coustard, J., dan Pérot, G., (2002), "Acylation of Veratrole by Acetic Anhydride Over H β and HY Zeolites : Possible Role of di- and triketone by-Products in The Deactivation Process", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 234, hal. 79–90.

Hagen, J., (2006), "Industrial Catalysis. Willey VCH, Weinheim", Germany, ISBN-13: 978-3-527-31144-6

Hajek, M., Skopal, F., dan Cernoch, M., (2012), "Effect of Phase Separation Temperature on Ester Yields From Ethanolysis of Rapeseed Oil in The Presence of NaOH And KOH As Catalysts", *Bioresource Technology*, Vol 110, hal.288-291

Hammond, C., (2009), "The basics of crystallography and diffraction", *Oxford University Press Inc.*, New York, ISBN 978–0–19–954644–2 (Hbk).

Hesham, E.K., Justin, L.C., dan Kenneth, S.V. (2008), "Effect of Mo-Fe Substitution on Glass Forming Ability, Thermal Stability, and Hardness of Fe–C–B–Mo–Cr–W Bulk Amorphous Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 490, hal. 221–228.

Huhey, J., (1993). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Delhi, India: Dorling Kindersley Pvt Ltd,

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

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 $K_2O/CaO-ZnO$ Catalyst for Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel". *Procedia Environmental Sciences* Vol. 23, hal. 394 – 399.
- Karim, S., Anwar, M., Mohamed, N., Nasr, T., dan Elseginy.,(2015), "Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking Studies of Novel Benzofuran–Pyrazole Derivatives as Anticancer Agents", *Bioorganic Chemistry*, Vol. 63, hal. 1-12
- 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* Vol. 2011, 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.
- Knox, J.,Kauer, B., dan Brown, P., (1989), *High Performance Liquid Chromatography*, John Wiley, New York
- 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.
- Kumar, H., dan Rani, R., (2013), "Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route". *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. Vol. 14, hal.26-36
- Kumari, P., Jakhar, A., Khan, N., Tak, R., Kureshy, R., Abdi, S., dan Bajaj, H., (2015), "Recyclable Chiral Dinuclear Copper(II) Complexes Catalyzed Asymmetric Friedel–Crafts Alkylation of 1-Naphthol Using N-Tosyl Aldimine". *Catalysis Communication* Vol. 69, hal. 138-142

Labar, J. L., (2002), *Introduction to electron microscopes: electron optics, interactions and signals*, Research Institute for Technical Physics and Materials Science, H-1121, Budapest, Konkoly-Thege u. Vol 2, hal. 29-33, Hungaria.

Layman, K. A., Ivey, M. M., dan Hiemminger, J. C., (2003), "Pyridin Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ - Al_2O_3 on NiAl (100) ". *Journal Physical Chemistry B* Vol. 107, hal. 8538-8546.

Le Page J., (1987), *Applied Heterogeneous Catalyst*. First ed., Edition Technip, France.

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

Lew, K., (2009), "Essential Chemistry : Acids and Bases", *Chelsea House Publishers*, New York, ISBN 978-0-7910-9783-0.

Li, X., Pu, S., Li, H., Liu, dan Gang., (2014), "Photochromism of Novel Isomeric Diarylethenes with Benzofuran And Pyridine Moieties". *Dyes and Pigments*. 105, 47-56

Li, H., Niu, S., dan Li, J., (2016), "Calcium oxide Functionalized with Strontium as Heterogeneous Transesterification Catalyst for Biodiesel Production", *Fuel*, Vol. 176, hal. 63-71

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.

Maa, J. dan Du, Y. (2008), "A Convenient Thermal Reduction-Nitridation Route to Nanocrystalline Molybdenum Nitride (Mo_2N)", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, hal. 196-199.

Marquez, S., Buchet, R., Popowycz, F., Lemaire, M., dan Mebarek, S., (2016). "Synthesis of Benzofuran Derivatives As Selective Inhibitors of Tissue Nonspecific Alkaline Phosphatase: Effects on Cell Toxicity and Osteoblast-Induced Mineralization". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. Vol. 26, hal. 1457-1459.

Miessler, G. L., dan Tarr, D. A., (1998), "Inorganic Chemistry Third Edition", *St. Olaf College Northfield, Minnesota*.

Mingzhang, G., Wang, M., Miller, K., dan Zheng, Q., (2013), "Synthesis of (Z)-2-((1H-indazol-3-yl) methylene)-6-[11C] methoxy-7-(piperazin-1ylmethyl) benzofuran-3(2H)-one as a new potential PET probe for imaging of the enzyme PIM1", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol. 26, hal. 4242-4346.

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., (2004a), "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.

Murthy, K. J., Gross U., Rüdiger S., Ünveren E., Unger W. and Kemnitz E., (2005), "Synthesis and Characterization of Chromium(III)-doped Magnesium Fluoride Catalysts. *Applied Catalysis A: General* Vol.282, hal. 85–91.

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*. Sixth ed., John Wiley & Sons.,Inc, USA.

Nejati, K., Rezvani, Z., dan Pakizevand, A., (2011), "Synthesis of ZnO Nanoparticles and Investigation of the Ionic Template Effect on Their Size and Shape". *International Nano Letter*. Vol 1, hal.75-81

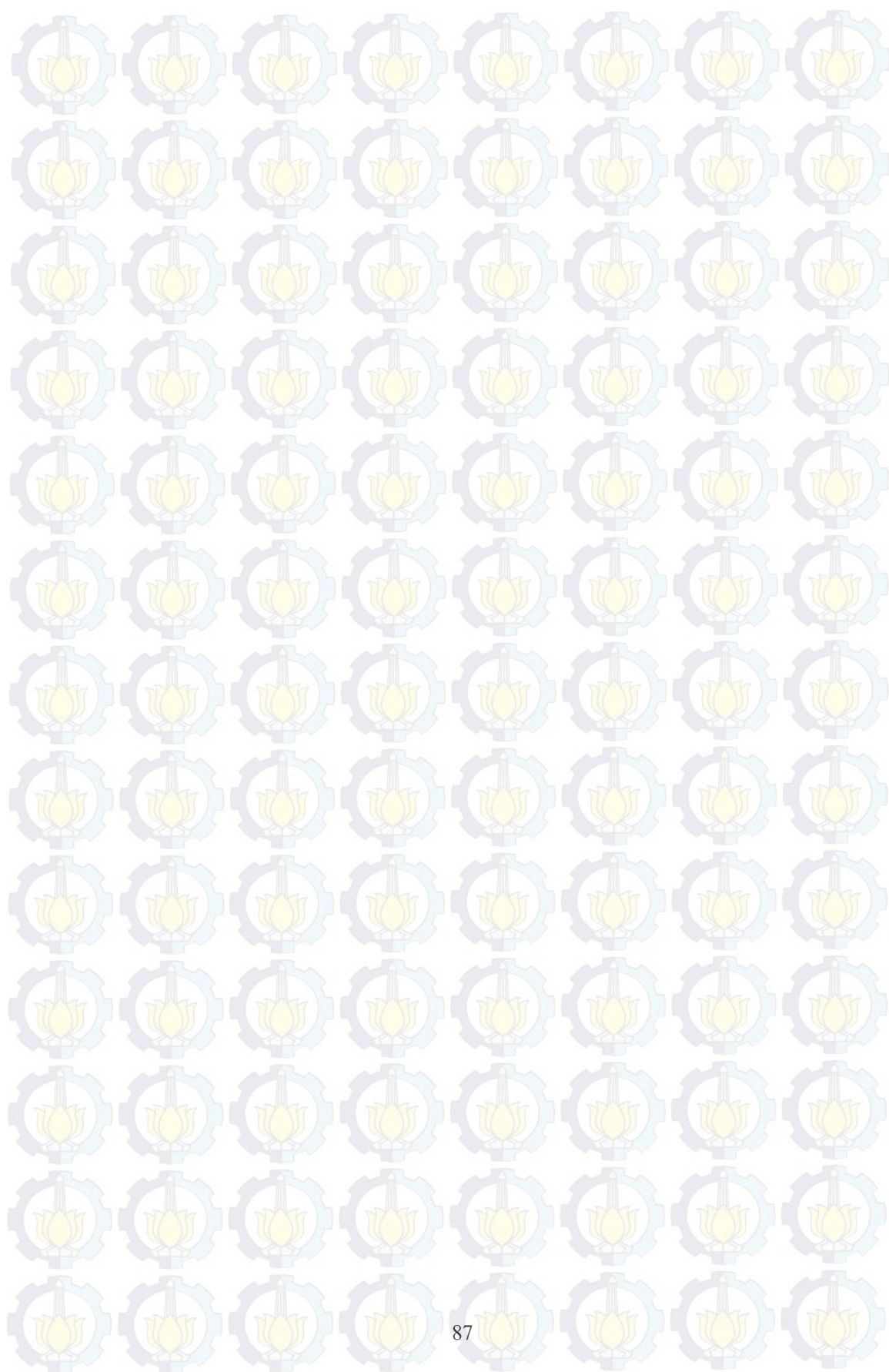
- Panjoto, M., dan Endang, L., (2007), "Tinjauan Umum tentang Deaktivasi Katalis pada Reaksi Katalisis Heterogen", ISBN : 978-979-99314-2-9
- Perego, C., dan Villa, P., (1997), "Catalyst Preparation Methods. *Catal. Today* Vol. 34, hal. 281–305.
- Pietrowski, M., dan Wojciechowska, M., (2007), "Microwave-Assisted Synthesis of Spherical Monodispersed Magnesium Fluoride". *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol.128, hal. 219–223.
- Pilarska, A., Linda, I., Wysokowski., Pauksza, D., dan Jesionowski, T., (2012), "Synthesis Of $Mg(OH)_2$ From Magnesium Salts And NH_4OH By Direct Functionalisation With Poly(Ethylene Glycols)". *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. ISSN 1643-1049, Vol.48, hal. 631-643
- Pratima, Y., Singh, P., dan Tewari, K., (2014), "Design, synthesis, docking and anti-inflammatory evaluation of novel series of benzofuran based prodrugs". *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, Vol.24, hal.2251-2255.
- Prasetyoko, D., Ni'mah, Y, L., Fansuri, H., dan Fadlan, A.,(2016), "Karakterisasi Padatan. Deepublish CV Budi Utama, Yogyakarta, ISBN : 978-602-401-149-9.
- 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.
- Raffie, E., dan Khoyadari, M., (2015), "Synthesis And Characterization Of A Green Composite Of $H_3PW_{12}O_{40}$ and Starch-Coated Magnetite Nano Particles As A Magnetically-Recoverable Nano Catalyst in Friedel-Crafts Alkylation". *Molecular Catalysis A : Chemical* 398 : 336-343.
- Rahmawati, S., (2013), "Aktivitas Katalis $Ca_{1-x}Ni_xF_2$ Pada Reaksi Trimetilhidrokuinon Dan Isofitol. *Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
- Ramanathan, A., Zhu H., Maheswari R., dan Subramaniam B., (2015), "Novel Zirconium Containing Cage Type Silicate (Zr-KIT-5): An Efficient Friedel–Crafts Alkylation Catalyst", *Chemical Engineering Journal*, Vol.278, hal. 113-121

- Rosyadi, I., Mudzakir, A., dan Anwar B., (2010), "Preparasi dan Karakterisasi Bentonit Termodifikasi Surfaktan Kationik Fatty Imidazolium". *Jurnal Sains dan Teknologi Kimia*, Vol 1 No.2, 112-120, ISSN 2087-7412
- Richard, F., Célerier S., Vilette M., Comparot, J. D., dan Montouillout, V., (2014) "Alkylation of Thiophenic Compounds Over Heteropoly Acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Supported on MgF_2 ". *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 152–153, hal. 241–249.
- 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*. EP 2 050 743 A1
- Schager, F., dan Bonrath W., (2000), "Synthesis of d,l- α -tocopherol Using "microencapsulated" Catalysts". *Applied Catalysis A: General*. Vol. 202, hal. 117–120.
- Scholz, G., Stosiek, C., Noack, J., dan Kemnitz, E., (2011), "Local Fluorine Environments in Nanoscopic Magnesium Hydroxide Fluoride Studied by ^{19}F 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.
- Setyawan, D., (2003), "Aktivitas Katalis Cr/Zeorlit dalam Reaksi Konversi Katalitik Fenol dan Metil Isobutil Keton", *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol.4, hal. 2-5
- Setyawati, H., (2010), "Katalis $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ Berpendukung MgF_2 untuk Sintesis Vitamin E". *Tesis Magister*. Jurusan Kimia FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Sheldon, R. A., Bekkum, H, van., (2001), "Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis" , *Wiley-VCH, Weinheim*, Germany, ISBN 3-527-29951-3.

- Somorjai, G. A., dan Li, Y., (2010), "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis : 2nd Edition", *John Wiley and Sons*, New York, ISBN-13: 978-0470508237.
- 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.
- Testa, M, L., Parola, V, L., Liotta, L, F., dan Venezia, A, M., (2013), "Screening of different solid acid catalysts for glycerol acetylation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.367, hal.69-76
- Thomas, J. M., dan Thomas, W. J., (1997), "Principles and Practice of Heterogenous Catalyst", *VCH Publisher, Inc.*, New York.
- Song, H., Xin, S.X., dan. Jun, X., (2003), *Inner-pore structure change of Huainan coal char particle during combustion* , *Journal of Chemistry Industrial Engineering (China)*, Vol. 54, hal. 107–111
- Stosiek, C., (2010), Struktur und Eigenschaften von nanoskopischen Metal (hydroxyfluoride Aluminiumoxid Kompositen, *Diserttation*, Humboldt-Universitätzu Berlin.
- Supriyanto, G., (2005), *Chromatomembrane Method Applied in Pharmaceuticals Analysis.*, Logos Verlag, Berlin
- Tajbakhsh, M., Alinezhad, H., Nasrollah, Z., dan Kamali, T., (2016), "Preparation, Characterization and Application of Nanosized CuO/HZSM-5 As an Efficient and Heterogeneous Catalyst for The N-Formylation of Amines at Room Temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 471, hal. 37-47.
- Telleria, I, A., Hemmann, F., Jager, C., Arias, P, L., dan Kemnitz, E.,(2013), "Functionalized partially hydroxylated MgF₂ as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural", *Journal of Catalysis*, 305 : 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.* 107, 260–267.
- Usboko, Y, M., (2011), "Kinerja Katalis ZnO dan MgF₂ pada Sintesis Vitamin E, *Skripsi*, Jurusan Kimia ITS, Surabaya

- Wahed, P., Razzaq, M., Dharmapuri, S., dan Corrales, M., (2016). "Determination of Formaldehyde in Food And Feed by an In-House Validated HPLC Method. *Food Chemistry*, Vol. 202, hal. 476-483
- Wahyuni, N, S., (2011), "Sintesis dan Aktivitas Katalis $Mg_{1-x}Zn_xF_2$ pada Reaksi Sintesis α -Tokoferol, *Skripsi*, Jurusan Kimia ITS
- Wang, W., Liu, P., Zhang, M., Hu, J., dan Xing F., (2012), "The Pore Structure of Phosphoaluminate Cement", *Journal of Composite Materials*, Vol. 2, hal. 104–112.
- Wibowo, T., Atmono, T., dan Suryadi., (2000), "Pengaruh Parameter Sputtering Terhadap Perubahan Struktur Lapisan Tipis ZnO. P3TM BATAN, Yogyakarta
- Williard, H. H., L. Merit dan J. A. Dean., (1988), "Instrumental Methods for Analysis, 7th ed", *Wards Wort Inc*, New York, 253.
- Wilkinson., dan Cotton., (1984), "Inorganic Chemistry". *John Willey and Son Ltd. New York*, ISBN 978-0-471-19957-1.
- Wojciechowska, M., dan Lomnicki, S.,(1980) "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), "Mgf₂ As A Non-Conventional Catalytic Support Surface And Structure Characterization. *Catalysis Letter* Vol. 66, hal. 147–153.
- Wojciechowska , M., Zieliński, M., dan 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 MgF_2 Or Al_2O_3 —Their Structure And Catalytic Performance. *Appl. Catal. Gen* , Vol. 298, hal. 225–231.
- 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 $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ 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., Negoi, A., Gheorghe, N., Kuncser, V., Kemnitz, E., Parvulescu, V. dan Coman, S, M.,(2012), "Sn-Doped Hydroxylated MgF_2 Catalysts for the Fast and Selective Saccharification of Cellulose to Glucose. *ChemSusChem*, Vol. 5, hal. 1708–1711
- Xu, L., Liu, Y., Chen, M., Xie, Y., Liang, J., dan Chao, H., (2016), "Mitochondria-Targeted Ruthenium (II) Polypyridyl Complexes With Benzofuran Group For Live Cell Imaging", *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 159, hal. 82-88
- Yamazaki, S., Kashima, S., Kuriyama, T., Iwata, Y., Morimoto, M., dan Kakiuchi, K., (2009), "Enantioselective Friedel–Crafts reactions of ethenetricarboxylates and substituted pyrroles and furans and intramolecular reaction of benzene derivatives", *Tetrahedron : Asymmetry*, Vol. 20, hal. 1224-1234
- Yongzhong, Z., Yuntong, N., Jaenicke, S., dan Chuah, G, K, (2005), "Cyclisation of citronellal over zirconium zeolite beta- a highly diastereoselective catalyst to ($\pm$)-isopulegol", *Journal of Catalysis*, Vol.229, hal.404-410.
- Zhang, G., (2014), "A Trinuclear Cu_2Eu Complex Catalyzed Asymmetric Friedel–Crafts Alkylations of Indoles With Nitroalkenes", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol.40, hal. 1-4
- Zheng, Y., Li, R., Zhan, Z., Zhou, Y., Hai, L., Wu, Y., (2016), "Fe-Catalyzed Regioselective Friedel–Crafts Hydroxyalkylation of N-Substituted Glyoxylamide With Indoles", *Chinese Chemical Letters*, Vol. 27, hal. 41-46.



BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Maumere, NTT pada tanggal 6 Nopember 1989, merupakan anak ke-5 dari 5 bersaudara. Penulis merupakan pengajar di Universitas Timor Kabupaten Timor Tengah Utara Propinsi Nusa Tenggara Timur. Penulis telah menempuh Pendidikan formal di TK Harapan Bangsa Bajawa, SD Inpres Lebijaga Bajawa, SMP Negeri 2 Bajawa, SMA Negeri 1 Bajawa Kabupaten Ngada NTT. Setelah lulus SMA pada tahun 2008, penulis mengikuti seleksi PMDK dan diterima di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknik Universitas Nusa Cendana Kupang, NTT. Perkuliahan jenjang S-1 diselesaikan oleh penulis selama 7 semester dengan predikat lulus *cumlaude*. Pada tahun 2013, penulis mengikuti seleksi penerimaan S-2 yang dibiayai oleh Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan melalui beasiswa Pra S-2 Saintek BPPDN DIKTI. Penulis diterima di Jurusan Kimia ITS Surabaya dengan Nomor Registrasi Pendaftaran (NRP) 1414201004. Pada akhir perkuliahan, penulis mengambil Bidang Anorganik terkonsentrasi pada Katalis Heterogen dengan bimbingan dan arahan Prof.Dr.rer.nat.Irmina Kris Murwani (irmina@chem.its.ac.id). Puji Tuhan, perkuliahan jenjang S-2 dapat diselesaikan oleh penulis selama 4 semester dengan predikat lulus *cumlaude*. Pada tahun 2016, penulis telah mengikuti seminar internasional sebagai pemakalah pada seminar *The 2016 Conference on Fundamental and Applied Science for Advanced Technology* yang diselenggarakan oleh AIP bekerjasama dengan Universitas Ahmad Dahlan Yogyakarta dengan judul “Synthesis and Characterization of Zn Doped Magnesium Hydroxyfluoride, $Mg_{1-x}Zn_xFOH$ ”.

Penulis dapat dihubungi melalui email : johanis.paulus@gmail.com