LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS, KARAKTERISASI, DAN AKTIVITAS KATALIS $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ PADA REAKSI METILASI MINYAK KELAPA SAWIT

TUGAS AKHIR

Disusun Oleh :

GURUH SARTIKA
NRP 1410 100 069

Surabaya, 11 Agustus 2014

Disetujui oleh Pembimbing

TUGAS AKHIR

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

Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia,

Hamzah Fansuri, M.Si. Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

SINTESIS, KARAKTERISASI, DAN AKTIVITAS KATALIS $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ PADA REAKSI METILASI MINYAK KELAPA SAWIT

Nama : **Guruh Sartika**
NRP : **1410 100 069**
Jurusan : **Kimia ITS**
Pembimbing : **Prof. Dr.rer.nat Irmina K. Murwani**

Abstrak

Telah dilakukan sintesis doping katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ (x= 0,025; 0,05; 0,10 dan 0,15 mol) pada penelitian ini dengan metode sol-gel. Katalis dikarakterisasi struktur kristal dengan difraksi sinar-X (XRD) dan ditentukan keasaman adsorpsi piridin-FTIR dengan metode adsorpsi nitrogen. Aktivitas katalis diuji pada reaksi metilasi minyak kelapa sawit antara RPO (*Refined Palm Oil*) dan metanol. Hasil XRD menunjukkan bahwa katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ berstruktur yang sama dengan *database* MgF_2 yaitu tetragonal. Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ memiliki asam Lewis dan asam Brønsted dari spektra FTIR. Konversi asam palmitat dan asam stearat oleh katalis MgF_2 diperoleh masing-masing 0,33% dan 13,73%. Hasil terbaik dari uji katalitik diperoleh katalis $Mg_{0,85}Ni_{0,15}F_2$ dengan konversi terhadap asam palmitat dan asam stearat masing-masing sebesar 4,51% dan 76,21%.

Kata kunci: *Katalis, Doping, $Mg_{1-x}Ni_xF_2$*

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ACTIVITY OF $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ CATALYST ON PALM OIL METILATION REACTION

Name : **Guruh Sartika**
NRP : **1410 100 069**
Department : **Chemistry ITS**
Supervisor : **Prof. Dr.rer.nat Irmina K. Murwani**

Abstract

In this studied, $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ (x= 0; 0,025; 0,05; 0,10 dan 0,15 mol) catalysts were synthesized by a sol-gel technique. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and acidity was determined by FTIR-pyridine adsorption analysis. The catalytic behavior of the samples were tested by metilation reaction between RPO (Refined Palm Oil) and methanol. The result of XRD pattern showed that the structure of $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ match with MgF_2 tetragonal database. $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ catalysts have a Lewis and Brønsted acid from FTIR spectra. Conversion of palmitate acid and stearate acid by MgF_2 catalyst are 0,33% and 13,73% respectively. The best results of catalytic testing were obtained by $Mg_{0,85}Ni_{0,15}F_2$ catalyst with conversion of palmitate acid and stearate acid are 4,51% and 76,21%, respectively.

Keywords: *Catalyst, Doping, $Mg_{1-x}Ni_xF_2$*

DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

1. Larutan Induk Ni^{2+} 55
2. Sintesis Katalis NiO 55
3. Preparasi Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ 56
4. Sintesis Metil Ester 57

LAMPIRAN B : DATA BASE PDF

1. MgF_2 58
2. $Ma(NO_3)_2$ 58
3. MgO 59
4. NiO 59

LAMPIRAN C : DATA KROMATOGRAFI GAS

1. Katalis $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ 60
2. Katalis$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ 62
3. Katalis $Mg_{0.900}Fe_{0.100}F_2$ 64
4. Katalis $Mg_{0.850}Fe_{0.150}F_2$ 66

LAMPIRAN D: DATA AAS LARUTAN Ni^{2+} 68

LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI

1. Kurva Kalibrasi AAS Larutan Ni^{2+} 69
2. Kurva Kalibrasi Standar Palmitat 70
3. Kurva Kalibrasi Standar Stearat 71

LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

1. Larutan Induk Ni^{2+} 72
2. Kebutuhan Prekursor 73
3. Konversi (%) 75

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit adalah salah satu contoh dari minyak nabati yang didalamnya terkandung trigliserida dan asam lemak bebas. Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak rantai panjang yang terikat pada satu gugus gliserol. Pada umumnya, didalam minyak nabati terkandung berbagai macam asam lemak yaitu asam stearat, asam palmitat, asam oleat, asam linoleat, dan asam miristat. Asam stearat dan asam palmitat termasuk asam lemak tak jenuh. Jika asam lemak terlepas dari trigliseridanya maka akan menjadi asam lemak bebas (*Free Fatty Acids* atau FFA). Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari daging buah kelapa sawit yang disebut *Crude Palm Oil* (CPO) dan biji kelapa sawit yang disebut *Palm Kernel Oil* (PKO). Komposisi trigliserida dalam minyak kelapa sawit (Rossi, dkk., 2006) yang disajikan dapat diketahui dalam berbagai macam asam- asam lemaknya yang terdapat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Data Komposisi Asam Lemak dalam PKO dan CPO

Asam Lemak	Komposisi dalam PKO (%)	Komposisi dalam CPO (%)
Asam kaprilat	3-4	-
Asam laurat	46-52	-
Aam miristat	14-17	1,1-2.5
Asam palmitat	6,5-9	40-46
Asam stearat	1-2,5	3,6-4,7
Asam oleat	13-19	39-45
Asam linoleat	0,5-2	7-11

Minyak nabati yang biasanya digunakan dalam sintesis metil ester dapat dikelompokkan menjadi tiga jenis berdasarkan kandungan FFA, yaitu :

1. *Refined Oil* yaitu minyak nabati dengan kandungan FFA kurang dari 1,5%.
2. Minyak nabati dengan kandungan FFA rendah, yaitu kurang dari 4%.
3. Minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi yaitu lebih dari 20%.

Dalam penelitian ini digunakan salah satu contoh minyak nabati yaitu minyak kelapa sawit *Refined Palm Oil* (RPO). Adapun data komposisi RPO terdapat pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Data Komposisi Asam Lemak dalam RPO

Asam Lemak	**Komposisi dalam RPO (%)**
Asam miristat	1,1
Asam Palmitat	44,0
Asam Stearat	4,5
Asam Oleat	39,2
Asam linoleat	10,1

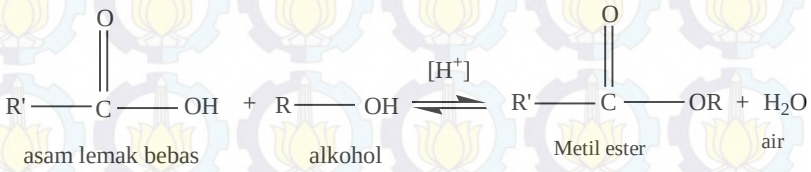
(Rossi, dkk., 2006).

Pemakaian minyak kelapa sawit sebagai bahan sintesis metil ester ini dapat digunakan sebagai bahan baku dalam kesetimbangan energi yang tinggi dibandingkan solar, kandungan bahan beracun yang rendah, hemat energi, mudah dipisahkan (destilasi), dan ramah lingkungan.

2.2 Metil Ester

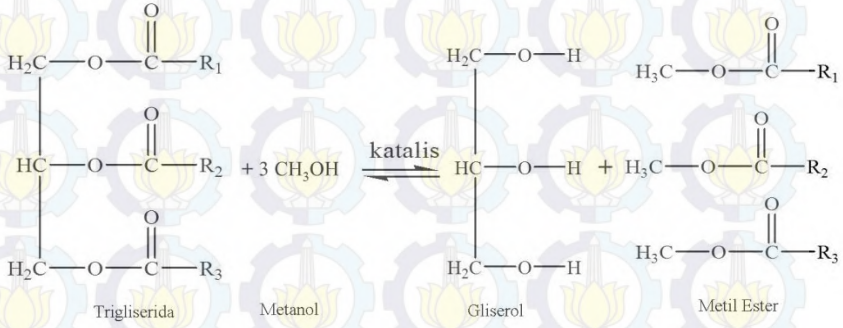
Metil ester adalah ester asam lemak yang diikat oleh gugus metil. Pada umumnya dibuat dengan bertahap yaitu dengan cara esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi adalah

tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi metil ester. Reaksi tranesterifikasi yaitu reaksi antara minyak lemak dengan methanol sehingga dihasilkan metil ester dan air. Kedua reaksi tersebut dapat berlangsung dengan bantuan katalis. Katalis yang baik untuk kedua reaksi tersebut adalah katalis asam. Reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Reaksi Esterifikasi dengan R = CH_3

Selanjutnya, tahap reaksi esterifikasi ini biasanya dilanjutkan dengan tahap transesterifikasi. Reaksinya ditunjukkan pada Gambar 2.2

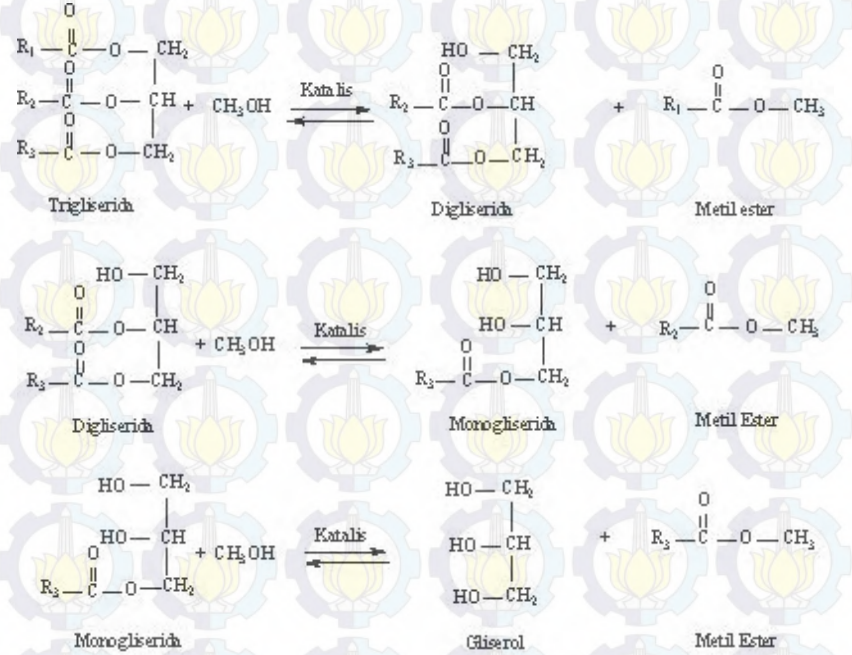


Gambar 2.2 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi adalah tahap konversi dari trigliserida menjadi metil ester, melalui reaksi dengan metanol, dan menghasilkan produk samping berupa gliserol.

Transesterifikasi merupakan metode paling umum yang dilakukan untuk produksi metil ester yang didalam reaksinya tidak menggunakan air melainkan alkohol.

Langkah-langkah dalam proses reaksi transesterifikasi diawali dengan adanya trigliserida yang dikonversi menjadi digliserida melalui reaksi dengan metanol. Kemudian reaksi lanjut dengan metanol ini akan dihasilkan metil ester dan gliserol pada tiap langkahnya. Tahapan reaksi transesterifikasi pada sintesis metil ester ditunjukkan pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Tahapan Reaksi Transesterifikasi

Faktor-faktor yang mempengaruhi Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi yaitu :

1. Waktu reaksi

   Semakin lama waktu reaksi maka kontak antar zat semakin besar sehingga dihasilkan konversi yang semakin besar pula. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai, maka banyaknya hasil tidak dapat dipengaruhi dengan adanya pertambahan waktu reaksi.

2. Suhu reaksi

   Semakin tinggi suhu yang digunakan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan. Sesuai dengan persamaan Archenius, bahwa suhu naik maka harga k semakin besar sehingga reaksi yang terjadi berjalan cepat dan konversi hasil didapatkan lebih banyak (Mc Ketta, 1978).

3. Katalis

   Katalis yang digunakan merupakan katalis yang tepat guna yaitu katalis asam. Katalis heterogen merupakan kandidat yang baik karena mudah terpisah dari produk reaksi. Selain itu katalis heterogen memiliki dua sisi keasaman yaitu sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted. Pada asam Brønsted, proton ditransfer ke gugus karbonil dari asam lemak sehingga berikatan dengan gugus nukleofilik dari alkohol di permukaan katalis. Pada asam Lewis, padatan asam menerima pasangan elektron sehingga saat permukaan asam bereaksi dengan molekul basa Lewis akan terbentuk ikatan koordinasi (Cox, 2004).

4. Penggunaan Alkohol

   Salah satu faktor penting pada hasil metil ester adalah perbandingan molar metanol dengan trigliserida dan asam lemak bebas. Pada reaksi transesterifikasi dibutuhkan 3 mol metanol dan 1 mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol metil ester dan 1 mol gliserol. Sedangkan untuk reaksi esterifikasi dibutuhkan 1 mol metanol dan 1 mol asam lemak bebas untuk menghasilkan 1 mol

metil ester dan 1 mol air. Kelebihan metanol yang dipakai dalam sintesis metil ester ini dilakukan untuk memastikan bahwa trigliserida dan asam lemak bebas akan benar-benar diubah menjadi metil ester dalam waktu yang singkat (Gerpen, 2005).

Pada umumnya, reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dapat dioptimumkan dengan adanya katalis, sehingga peran katalis diperlukan untuk konversi hasil yang lebih banyak dan waktu reaksi yang lebih cepat (Mittlebatch, 2004).

2.3 Katalis

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat digunakan dalam peningkatan laju reaksi kimia tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri dengan cara memberikan jalur pilihan lain yang membutuhkan energi aktivitas lebih rendah bila dibanding dengan energi aktivasi untuk reaksi tanpa katalis (Whyman, 1994). Katalis ikut berperan dalam reaksi tapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Faktor-faktor kinetik akan dipengaruhi akibat adanya katalis seperti laju reaksi, energi aktivasi, sifat dasar keadaan transisi dan lain- lain (Augustine, 1996).

Pada umumnya, katalis dapat dibedakan menjadi 3 jenis yaitu katalis homogen, katalis heterogen, dan biokatalis. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktannya, meliputi senyawa logam transisi dan katalis asam-basa. Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya, meliputi katalis ruah dan katalis berpendukung. Biokatalis adalah katalis yang dapat berfungsi pada reaksi yang terjadi di dalam tubuh makhluk hidup. Biokatalis ini meliputi enzim sel dan enzim termobilisasi (Thomas, 1997).

Gambar 2.4 Gratik Energi Aktivasi (Ea) dari Reaksi dengan Menggunakan Katalis dan tanpa Menggunakan Katalis (Levenspiel, 1999).

Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan zat yang dikatalisis, biasanya dalam fasa cair. Biasanya katalis homogen berupa kompleks logam yang larut dalam medium reaksi. Katalis homogen dapat digunakan pada suhu dan tekanan rendah dan biasanya spesifik untuk reaksi tertentu (Cox, 2004). Katalis homogen biasanya sangat sensitif terhadap suhu, udara, dan kelembaban serta sangat sulit dipisahkan dari produk hasil reaksinya (Ertl dan Knözinger, 1991).

Sifat katalis homogen dapat berupa asam Lewis dan asam Brønsted atau kombinasi dari keduanya, misalnya $ZnCl_2$/HCl, BF_3, $AlCl_3$, dan $FeCl_3$/FeHCl. Namun kekuarangan dari katalis ini adalah proses pemisahan antara produk dan reaktan (pemurnian) yang sulit dilakukan karena fasanya yang sama (homogen), selain itu pada produksi data besar katalis jenis

ini menimbulkan korosi dan pencemaran air yang disebabkan oleh adanya reaksi kondensasi yang menghasilkan 1 mol air yang menyebabkan pengurangan daya katalitik katalis (Bonrath dan Netscher, 2005). Katalis homogen memiliki banyak kekurangan, oleh karena itu untuk menutupi kekurangan katalis homogen tersebut maka digunakan katalis heterogen.

Katalis heterogen merupakan katalis yang ada dalam fase berbeda dengan preaksi dalam reaksi yang dikatalisisnya. Katalis heterogen biasanya digunakan pada suhu dan tekanan tinggi. Umumnya katalis heterogen berupa zat padat yang terdiri dari logam atau oksida logam. Banyak proses industri yang menggunakan katalis heterogen, sehingga proses dapat berlangsung lebih cepat dan biaya produksi dapat dikurangi.

Katalis heterogen sering disebut sebagai katalis padatan (*solid catalyst*) karena biasanya katalis ini ada dalam bentuk padatan. Katalis heterogen mempunyai pusat aktif yang tidak seragam, artinya tidak semua bagian permukaan katalis dapat berfungsi menjadi pusat aktif dan tidak semua pusat aktif mempunyai keaktifan yang sama. Sifat- sifat ini menyebabkan katalis heterogen menjadi kurang efektif dibandingkan dengan katalis homogen. Katalis heterogen lebih banyak digunakan karena selain mudah dipisahkan dari campuran reaktannya, juga lebih stabil terhadap perlakuan panas, sehingga apabila diperlukan, reaksi atau regenerasi katalis dapat dilakukan pada suhu tinggi (Gates, 1992).

Katalis dapat dinilai baik-buruknya berdasarkan pada beberapa parameter sebagai berikut :

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

4. Hasil (yield), yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang terkonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula (Setyawan, 2003).

6. Doping

Aktivitas katalis merupakan faktor penting dalam penentuan banyaknya yield. Ini dapat dipengaruhi melalui sisi asam katalis yang dapat ditingkatkan dengan penambahan katalis. Doping katalis merupakan penambahan logam yang dimasukkan sejak awal sintesis ke dalam struktur dasar suatu katalis. Seperti logam Cr yang masuk dan mensiubstitusi beberapa Mg dalam struktur katalis MgF_2 (Murthy dkk., 2005). Padatan ini dikeringkan agar pelarutnya hilang dan dikalsinasi untuk aktivasi katalis. Pada metode doping fasa aktif katalis diperoleh sebagai suatu fasa padatan baru (Campanati dkk., 2003).

Perbedaan doping dengan metode sintesis impregnasi adalah dalam proses pencampuran antara logam katalis dengan pendukung katalis (Perego, 1997). Pada doping katalis metal oksida, logam dicampurkan saat membuat senyawa kerangka utama, sehingga logam dopant termasuk dalam penyusun kerangka strukturnya, sedangkan pada impregnasi, larutan prekursor fasa aktif dikontakkan dengan pendukung katalis yang terlebih dahulu terbentuk (Campanati dkk., 2003). Metode doping dilakukan agar stabilitas lebih tinggi sehingga aktivitas dan selektivitasnya bertahan lebih lama (Ertl and Knözinger, 1991). Kemampuan kinerja beberapa katalis tergantung pada keasaman katalis pada permukaan padatan yang penting untuk uji katalitik, yaitu dibutuhkan katalis asam Lewis (Murwani dkk., 2008).

2.3.1 Teori Asam Basa

Definisi Asam –Basa telah berkembang sepanjang waktu. Hal ini bukan lagi masalah tentang definisi yang ketinggalan zaman, namun lebih kepada penerapan konsep ke masalah kimia yang lebih khusus.

2.3.2.1 Asam Basa Brønsted-Lowry

Pada tahun 1923 secara independen diusulkan teori asam basa oleh Brønsted dan Lowry, yakni asam didefinisikan sebagai molekul atau spesi yang menghasilkan proton H^+, sedangkan basa adalah molekul atau spesi yang menerima proton H^+. Brønsted dan Lowry mengemukakan bahwa reaksi asam dan basa dapat dipandang sebagai reaksi transfer proton. Menurut teori ini suatu molekul atau spesi dapat berperan sebagai asam ataupun basa tergantung dari seberapa mudah ia melepas atau menerima proton (Manku, 1989).

Dalam teori ini basa sebagai penerima proton H^+. Dalam contoh berikut ini H_2O berperan sebagai basa karena menerima proton H^+ dari asam HA dan menghasilkan ion-oksonium, H_3O^+.

$$HA_{(asam)} + H_2O_{(basa)} \longrightarrow H_3O^+_{(asam\ konjugat)} + A^-_{(basa\ konjugat)}$$

H_3O^+ adalah asam konjugat dan A^- adalah basa konjugat, namun karena air juga memberikan H^+ ke ammonia dan menghasilkan NH_4^+, air juga merupakan asam seperti diperlihatkan persamaan berikut :

$$H_2O_{(asam)} + NH_{3(basa)} \longrightarrow NH_4^+{}_{(asam\ konjugat)} + OH^-_{(basa\ konjugat)}$$

Air dapat berupa asam atau basa bergantung pada ko-reaktannya.

Kelemahan yang terdapat dalam teori ini adalah tidak dapat memperlihatkan sifat asam atau basa suatu molekul atau spesi bila tidak terdapat proton yang terlibat dalam reaksi tersebut (Susetyo, 1987).

2.3.2.2 Asam Basa Lewis

Sementara teori Asam- Basa Brønsted dan Lowry terbatas pada transfer proton, Lewis mendefinisikan asam sebagai molekul atau spesi yang menerima (akseptor) pasangan elektron dan basa sebagai pemberi (donor) pasangan elektron. Satu spesi digolongkan sebagai asam Lewis dengan kriteria :

1. Molekul atau spesi yang mempunyai orbital kosong atau orbital tidak terisi penuh, misalnya aluminium klorida ($AlCl_3$), boron trifluorida (BF_3).
2. Semua ion logam sederhana, misalnya Fe_3^+ (orbital 3d hanya terisi lima elektron) dan Al_3^+ (orbital 2p tidak berisi elektron).
3. Senyawa yang kulit valensi atom pusatnya dapat berisi lebih dari delapan elektron, misalnya stannum klorida, titanium klorida.

Suatu spesi digolongkan sebagai basa Lewis dengan kriteria :

1. Semua spesies baik yang bermuatan negatif (anion) ataupun netral yang dapat mendonorkan pasangan electron.
2. Molekul atau spesi yang mempunyai pasangan elektron bebas, misalnya NH_3 dan H_2O.
3. Molekul atau spesi yang dapat membentuk ikatan kompleks π dengan logam transisi, misalnya CO, benzene, oksida nitrit (Manku, 1989).

.Katalis yang digunakan sangat tergantung dari sifat asam padatan, termasuk Lewis dan Brønsted. Dalam penelitian ini, katalis asam yang digunakan untuk reaksi pembentukan metil ester disintesis dengan metode sol gel.

2.4 Metode Sol-Gel

Metode Sol-Gel adalah metode sintesis senyawa anorganik dengan pembentukan awal yaitu sol menjadi jaringan tiga dimensi berupa gel melalui proses gelasi (*gelation*) yang diakhiri dengan penghilangan pelarut. Keuntungan dalam

menggunakan metode Sol-Gel adalah menghasilkan produk dengan tingkat kemurnian yang tinggi, menggunakan suhu yang relatif rendah, dan terjadi pemisahan fase yang cepat (Perego, 1997).

Secara umum, tahap awal pada metode sol- gel dimulai dari pembentukan sol (suspensi koloid dari partikel padat dengan diameter < 200 nm) yang diperoleh dari reaksi pelarutan logam alkoksida dalam larutan alkohol dan air diikuti dengan perubahan menjadi gel kental. Gel ini lalu dikeringkan dan membentuk xerogel. Xerogel dihasilkan dengan pengeringan secara umum untuk penghilangan pelarut (Wuttke., dkk, 2010). Setelah itu dikalsinasi pada suhu yang lebih tinggi agar didapatkan struktur katalis yang diinginkan Karakterisasi dilakukan dengan instrumen- instrumen yang sesuai.

2.5 Instrumen

2.5.1 Difraksi Sinar X (XRD)

Difraksi sinar X (XRD) merupakan suatu alat yang dapat mengidentifikasi struktur kristal suatu sampel uji dengan menggunakan hasil analisa kualitatif dan kuantitatif sebagai tolok ukurnya. Data tentang difraksi sinar X dari sebuah kristal digambarkan oleh suatu grafik sudut (2θ) terhadap intensitas. Setiap kristal memiliki posisi 2θ yang berbeda- beda (Wang, 2006).

Pendekatan umum yang digunakan untuk proses difraksi sinar X oleh kristal adalah hukum Bragg's. Pendekatan hukum Bragg's terhadap difraksi adalah pengamatan kristal yang dimisalkan sebagai suatu bidang yang beraksi sebagai cermin semi transparan. Beberapa sinar X direfleksikan oleh bidang dengan sudut refleksi sama dengan sudut datang. Persamaan Bragg's yaitu :

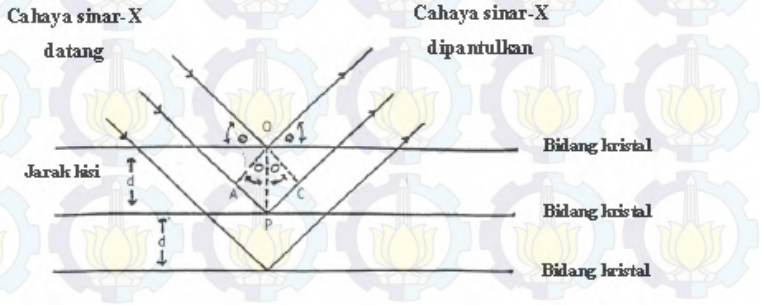
$$2d \sin \theta = n \lambda \qquad (2\text{-}1)$$

dengan :

d = jarak antar bidang kis kristal (cm),

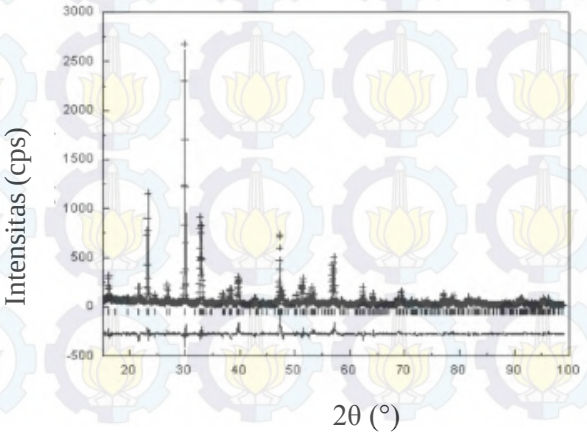
λ = panjang gelombang radiasi (nm),

θ = sudut datang (°) seperti pada Gambar 2.5 dibawah ini :



Gambar 2.5 Difraksi Sinar X (Skoog, dkk., 2004).

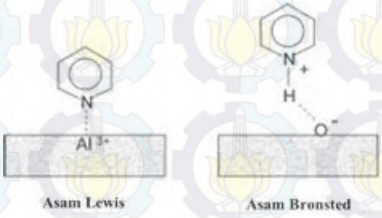
Pengggunaan metode difraksi sinar-X untuk karakterisasi struktur kristal padatan telah dilakukan Jeon (2004) sesuai pada Gambar 2.6. Gambar tersebut menunjukkan difraktogram $Bi_4Ti_3O_{12}$ dengan struktur ortorombik memiliki puncak–puncak tertinggi pada 2θ 25 dan 30°



Gambar 2.6 Difraktogram $Bi_4Ti_3O_{12}$.

2.5.2 Piridin-FTIR

Suatu katalis memiliki sisi asam yang bersifat asam Brønsted dan Lewis. Sisi asam katalis ini dapat ditentukan dengan spektroskopi inframerah Fourier Transform (FTIR) melalui adsorpsi piridin sebagai molekul probe. Sifat tersebut ditunjukkan dengan adanya asam Lewis yang terletak pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan asam Brønsted yang terletak sekitar 1540 cm^{-1}. Piridin akan teradsorpsi pada permukaan katalis sehingga terjadi interaksi. Interaksi ini dapat dilihat pada Gambar 2.7 (Layman dkk., 2003).



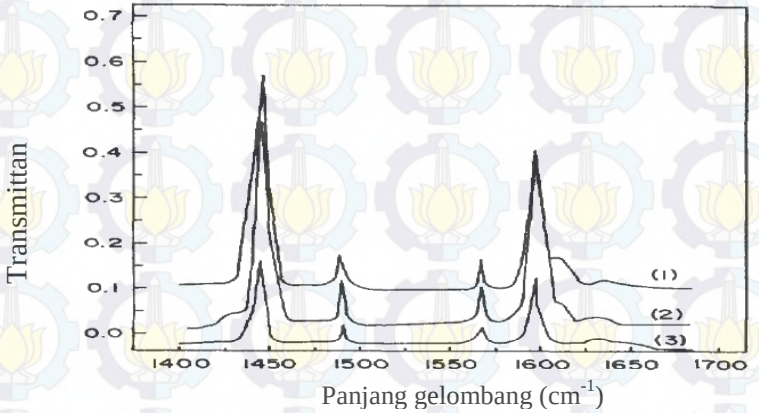
Gambar 2.7 Interaksi piridin dengan permukaan katalis logam (Layman dkk., 2003).

Sedangkan adsorpsi piridin dapat diidentifikasi pada bilangan gelombang 4000-2500 cm^{-1} untuk vibrasi ulur O-H piridin dan vibrasi ulur priding sendiri pada bilangan gelombang 1700-1400 cm^{-1} (Quaschning, 1998).

Tingkat keasaman diperlukan pada banyak katalis yang selama ini dibuat oleh para peneliti. Beberapa diantaranya menyatakan bahwa semakin tinggi permukaan keasaman katalis, maka semakin tinggi pula aktivitas katalis tersebut (Quanschning, 1998). Dalam spektroskopi FTIR, molekul tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi bila menyerap radiasi inframerah. Ini merupakan proses kuantitas dan hanya energi tertentu dari radiasi inframerah yang akan diserap oleh molekul. Inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila menyerap radisi inframerah dan energi yang. Panjang gelombang penyerapan suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada

jenis ikatan tersebut, sehingga jenis ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan (Sastrohamidjojo, 1992).

Spektra piridin FTIR yang diadsorpsi dari permukaan katalis dapat dilihat pada Gambar 2.8



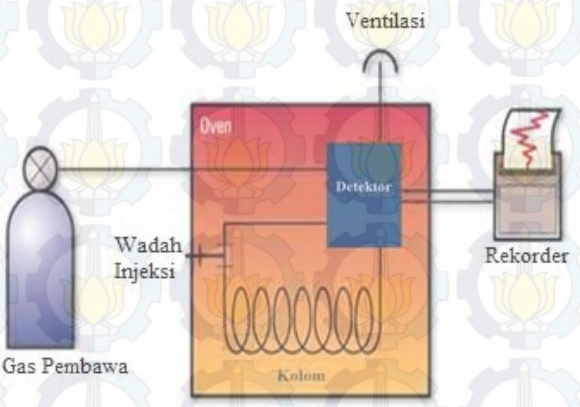
Gambar 2.8 Spektra FTIR Piridin Teradsorpsi pada 423 K. (1) Al-Ti (1,0), (2) Al-Ti (0,95), (3) Al-Ti (0,90) (Gutiérrez, 1997).

Diketahui dari Gambar 2.8 bahwa spektra piridin FTIR teradsorpsi dari alumina- titania dengan pendukung TiO_2. Spektra pada permukaan dari titania telah termodifikasi setelah dicampur dengan alumina, yang dibuktikan dengan meningkatnya keasaman Lewis dan menurunnya keasaman Brønsted (Gutiérrez, 1997).

2.5.3 Kromatografi Gas (GC)

Kromatografi merupakan teknik pemisahan campuran berdasarkan perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran yaitu fasa diam dan fasa gerak. Pada kromatografi gas, fasa geraknya adalah gas contonya helium dan fasa diamnya adalah cairan yang mempunyai titik didih yang tinggi diserap pada padatan (Zhang, 2009).

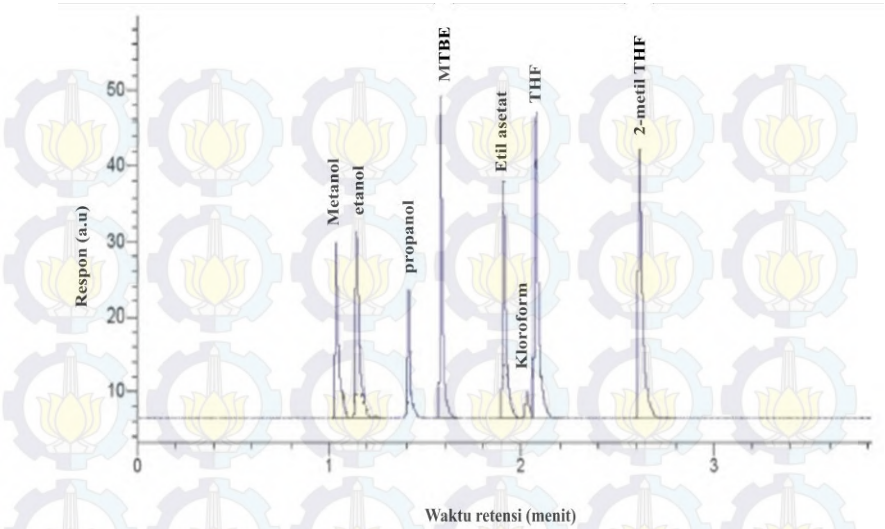
Prinsip kerja kromatografi gas adalah sampel yang telah diuapkan masuk ke dalam kolom, kemudian komponen-komponen tersebut terdistribusi dalam kesetimbangan antara fasa diam dan fasa gerak. Setelah melewati kolom, komponen yang keluar dari kolom diterima oleh detektor dan dibaca komputer sebagai kromatogram. Seperangkat alat kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 Skema Alat Kromatografi Gas

(Zhang, 2009).

Penggunaan kromatografi gas untuk analisis senyawa organik yang terdapat pada suatu sampel dilaporkan oleh Rome (2012) seperti pada Gambar 2.6. Terdapat berbagai jenis senyawa organik pada suatu sampel yaitu MTBE, THF, 2-metil THF, etanol, metanol, propanol, dan kloroform. Tiap senyawa dianalisis muncul pada waktu retensi yang berbeda dan terpisah dengan baik.



Gambar 2.10 Kromatogram Senyawa Organik

(Rome, 2012).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ dengan variasi nilai x yang merupakan doping Ni sebesar 0,025; 0,05; 0,1 dan 0,15 mol. Struktur kristal katalis dikarakterisasi dengan Difraksi Sinar X (XRD) dan keasamannya ditentukan dengan metode FTIR-piridin. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan reaksi sintesis metil ester dari RPO (*Refined Palm Oil*). Hasil reaksi ditentukan konsentrasinya dengan kromatografi gas (GC).

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi peralatan dari bahan gelas dan polietilen. Peralatan tersebut meliputi gelas ukur, beaker gelas, corong gelas, labu ukur, pipet, dan spatula. Selain itu, peralatan lainnya meliputi oven, *furnace*, mortar, neraca, hotplate-stirrer, dan seperangkat alat refluks. Peralatan untuk uji katalisis meliputi reaktor teflon dan reaktor baja. Sedangkan instrumen yang digunakan meliputi Zenith AAS, Quantachrome Instruments version 2.0 dan kromatografi gas jenis GC 7900 HP-88 untuk analisis hasil katalisis.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan kimia dengan grade pro analisis (p.a) meliputi $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Merck, 99,9%), HF (Merck, 40%), etanol absolut (Merck, 99,9%), $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ (Merck, 98%), piridin, minyak kelapa sawit, metanol absolut, n-heksana, gas N_2, dan aquades.

3.2 Pembuatan Larutan Ni dan Sintesis Katalis

3.2.1 Preparasi Padatan NiO

Katalis NiO disintesis dengan pelarutan padatan $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dalam aquades. Kemudian dikeringkan pada suhu 100°C dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam. Padatan yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dan diuji sifat katalisnya.

3.2.2 Penyiapan Larutan Induk Ni^{2+}

Larutan induk Ni^{2+} disiapkan dengan pelarutan 4,35 gram padatan $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dalam aquades sampai 10 mL. Setelah itu ditentukan konsentrasinya dengan Spektrofotometer Absorpsi Atom (AAS).

3.2.3 Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$

Katalis MgF_2 disintesis sesuai dengan metode yang telah dilakukan oleh Murwani dkk, (2004). Padatan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dan $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, dilarutkan kedalam etanol kemudian ditambah HF tetes per tetes hingga terbentuk sol. Jumlah mol Ni sebagai pendoping disesuaikan kebutuhan. Sol yang terbentuk diaduk terus-menerus hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk kemudian diperam agar terbentuk gel padat. Gel padat dikeringkan pada suhu 100°C dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam.

3.3 Karaketrisasi Katalis

3.3.1 Karakterisasi Struktur Kristal Katalis dengan XRD

Pengukuran struktur kristal katalis ini dengan Difraksi Sinar X. Pada awalnya, sampel ditumbuk dengan mortar agat dan dibersihkan tempat sampel agar pengotor hilang.

Pengukuran sudut 2θ yang digunakan sebesar 20-80° dengan interval 0,05. Kemudian panjang gelombang yang digunakan sebesar 1,54 Å dengan sumber sinar yaitu radiasi sinar Cu Kα. Data yang berupa difraktogram dicocokkan standar difraktogram dari database JCPDS-*International Center of Diffraction Data* tahun 2001.

3.3.2 Penentuan Keasaman Katalis dengan Metode Adsorpsi piridin-FTIR

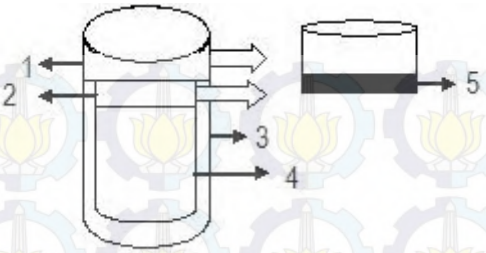
Keasaman katalis diukur dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Pada awalnya, katalis ditimbang 70 mg dan dipanaskan 15 menit dengan aliran gas nitrogen pada suhu 150°C sebelum bereaksi dengan piridin. Lalu, katalis dimasukkan kedalam pipa kaca yang telah disumbat dengan glass wool pada salah satu ujungnya. Setelah itu, piridin sebanyak 30µL ditambahkan tetes demi tetes pada ujung yang masih terbuka.

Selanjutnya, dikalsinasi selama 15 menit pada suhu 150°C dengan dialiri gas nitrogen. Setelah itu, didiamkan pada suhu kamar dan dikarakterisasi dengan FTIR-8400S SHIMADZU.

3.3.3 Uji Katalisis

3.3.3.1. Sintesis Metil Ester

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kelapa sawit yang berjenis RPO (Refined Palm Oil) dengan kandungan asam lemak bebas sebesar 0,05%. Sintesis metil ester dilakukan dengan pencampuran antara sampel minyak kelapa sawit, katalis, dan metanol yang dimasukkan ke dalam reaktor teflon. Reaktor teflon dapat dilihat pada Gambar 3.1 yang nantinya akan dimasukkan lagi ke dalam reaktor baja.



Gambar 3.1 Komponen Reaktor dalam Sintesis Metil Ester

Keterangan :
1. Penutup reaktor baja
2. Penutup reaktor teflon
3. Reaktor baja
4. Reaktor teflon
5. Uliran pada penutup reaktor

Setelah itu, dipanaskan di dalam oven selama 5 jam pada suhu sebesar 150°C. Berat minyak kelapa sawit dan katalis masing-masing sebesar 5 gram dan 0,15 gram dengan penambahan metanol sebanyak 20 mL. Setelah itu produk disetimbangkan dalam corong pisah dan diekstraksi dengan n-heksana.

3.3.3.2. Analisis Kuantitatif Metil Ester

Hasil sintesis yang berupa metil ester dipekatkan dengan n-heksana sebanyak 10 mL. Setelah itu dievaporasi pada suhu 75°C. Lalu, metil ester dianalisis dengan kromatografi gas dengan kondisi yaitu :

1. Kolom
   a. Jenis kolom : non polar Elite DB 5HT–(5% diPhenyl)-dimethyl polysiloxane
   b. Panjang kolom : 50 meter

c. Diameter kolom (id) : 320 µm
d. Tekanan : 15,26 psi
e. Aliran helium : 50 mL/min

2. Detektor
   a. Jenis detektor : A- FID
   b. Aliran H_2 : 45 mL/min
3. Inlets
   a. Jumlah suntikan : 1µL
   b. Suhu Heater : 275°C
   c. Tekanan : 15,26 psi
   d. Aliran : 103 mL/min
4. Oven
   a. Suhu awal : 50°C
   b. Hold time : 1 menit
   c. Suhu akhir : 380°C
   d. Rate : 10°C/min

Hasil konversi dapat ditentukan berdasarkan persamaan 3-1 sebagai berikut :

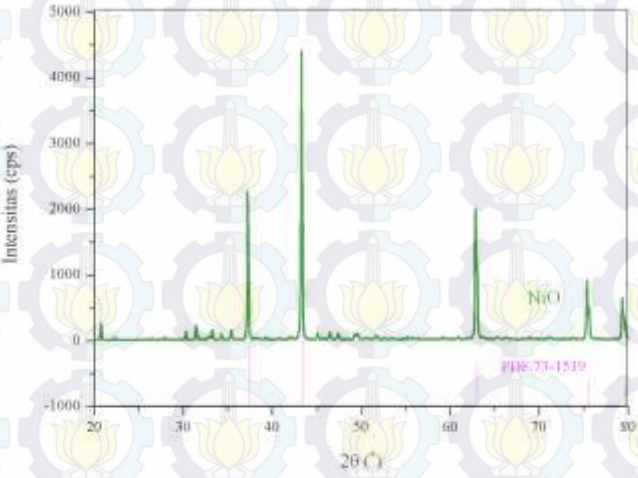
$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{Jumlah massa yang bereaksi (mg)}}{\text{Jumlah massa awal (mg)}} \times 100\% \qquad (3\text{-}1)$$

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Sintesis NiO

Katalis NiO dihasilkan dengan pelarutan padatan $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dalam aquades. Dalam proses ini dihasilkan larutan berwarna hijau tua. Hasil ini sesuai dengan uraian dari Gonzales (2009) bahwa pelarutan Ni dan H_2O akan membentuk warna hijau tua yang merupakan kompleks $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$. Kemudian senyawa kompleks ini dipanaskan sampai kering dan dihasilkan padatan berwarna hijau. Lalu padatan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam karena menurut Deraz (2009) suhu 400°C sudah cukup dalam pembentukan NiO. Hasil sintesis ini berupa padatan hijau tua. Padatan hijau tua dikarakterisasi dengan Difraksi Sinar (XRD) agar struktur kristal katalis NiO dapat diketahui sehingga diperoleh difraktogram seperti pada Gambar 4.1. Pengukuran XRD dicocokkan difaktogram dengan standar dari program PCPDFWIN *database* JCPDS-*International Center for Diffraction Data* tahun 2001.



Gambar 4.1 Hasil XRD Katalis NiO

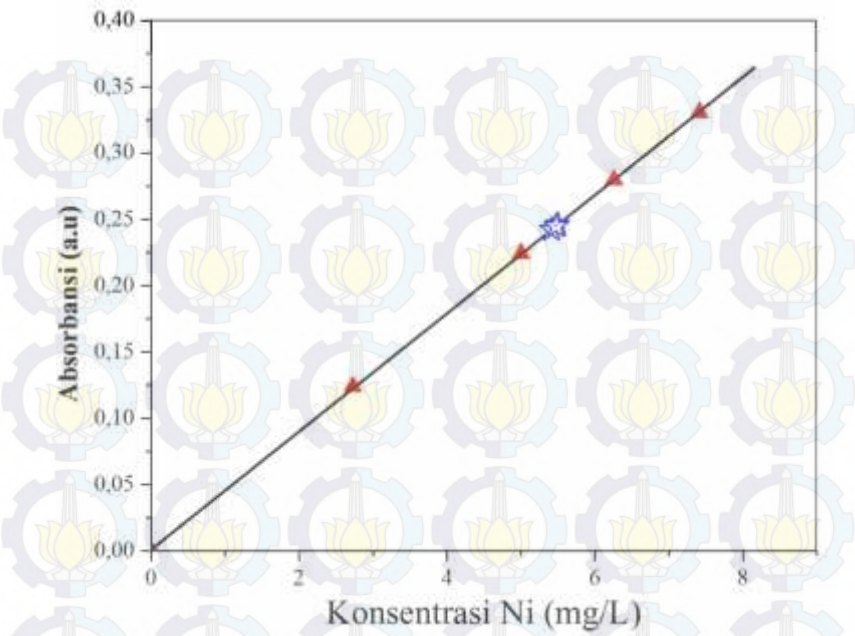
Dari Gambar 4.1 ditunjukkan bahwa adanya puncak pada 2θ 37,34; 43,38; 63,02; 75,60 dan 79,60°. Difaktogram ini sesuai dengan standar database PDF No. 73-1519 yang berupa NiO dengan sistem kubik. Setelah itu, dibuat larutan induk Ni^{2+} yang digunakan untuk kebutuhan sintesis katalis doping $Mg_{1-x}Ni_xF_2$.

4.2. Hasil Penentuan Konsentrasi Larutan Induk Ni $^{2+}$

Larutan induk Ni^{2+} disiapkan dengan pelarutan padatan $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dalam aquades sampai 10 mL di dalam labu ukur. Larutan induk ini perlu disiapkan karena padatan prekursor $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ bersifat higroskopis, sehingga perlu ditentukan konsentrasi Ni yang sebenarnya di dalam larutan induk. Padatan berwarna hijau ini berubah menjadi cairan hijau tua setelah dilarutkan, hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Viswanath (2013) bahwa pelarutan padatan logam nikel klorida ini ditandai dengan warna hijau tua karena terbentuknya kompleks $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$. Hasil preparasi larutan induk Ni^{2+} ditunjukkan pada Gambar 4.2

Gambar 4.2 Larutan Induk Ni^{2+}

Langkah selanjutnya adalah penentuan konsentrasi untuk larutan induk Ni^{2+} dengan Spektrofotometer Absorpsi Atom (AAS). Hasil penentuan konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 4.3 dibawah ini



Gambar 4.3 Grafik Absorbansi terhadap Konsentrasi Ni^{2+} : Standart Kalibrasi ▲ Larutan Induk Ni^{2+} ☆

Pada Gambar 4.3 diketahui bahwa kurva kalibrasi dibuat agar hasil konsentrasi larutan induk Ni^{2+} berada didalam rentang kalibrasinya. Konsentrasi larutan induk Ni^{2+} yang diperoleh sebesar 5,4845 mg/L. Setelah itu, persamaan garis yang didapatkan yaitu y = 0,02809x + 0,05743 lalu diolah agar konsentrasi logam Ni dapat diketahui. Ini sesuai dengan perhitungan pada Lampiran D. Konsentrasi logam Ni dalam larutan induk yang didapatkan sebesar 87250 mg/L. Setelah larutan induk Ni^{2+} ini diketahui konsentrasi logamnya, maka digunakan sesuai kebutuhan sintesis katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ tiap variasinya, dalam hal ini sesuai dengan perbandingan stoikhiometrinya. Adapun kebutuhan prekursor untuk sintesis katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ dengan perhitungan pada Lampiran 6 yang

disajikan pada Tabel 4.1 dibawah ini. Adapun kebutuhan HF yang diperlukan berlebih sekitar 13,2 mL dan etanol sebesar 5,8 mL.

Tabel 4.1 Kebutuhan Logam Ni dan Prekursor untuk Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$

No.	Variasi Doping (mol)	Kebutuhan Ni (mL)	Kebutuhan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (gram)
1	0,025	0,20	2,97
2	0,05	0,39	2,87
3	0,1	0,77	2,65
4	0,15	1,13	2,44

4.3. Hasil Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$

Larutan induk Ni dibuat untuk kebutuhan doping sintesis katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$. Metode yang digunakan dalam proses sintesis ini adalah sol-gel yang diadopsi dari penelitian yang telah dilakukan oleh Murwani, dkk., (2004) pada sintesis MgF_2. Beberapa kelebihan metode sol-gel menurut Perego & Villa (2007) yaitu hasil dengan luas permukaan besar, kehomogenitasan tinggi, dan distribusi ukuran pori merata. Dispersi logam oksida pada permukaan dari sistem padatan mempengaruhi aktivitas katalis (Droghetti, 2009), sehingga dilakukan perlakuan yang sesuai yaitu doping dalam sintesis katalis ini sebesar 0,025; 0,05; 0,1; 0,15 mol.

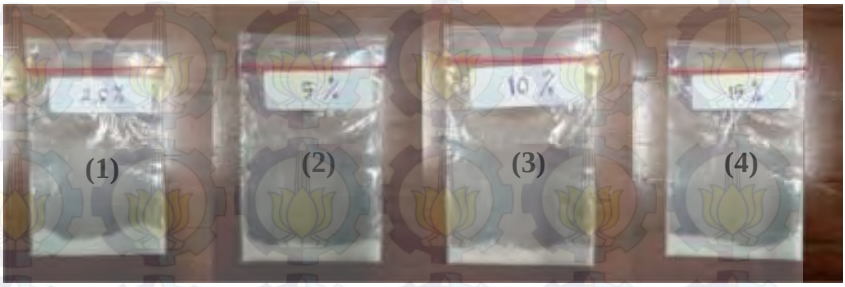
Mulanya dimasukkan padatan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sebagai pemberi kation Mg^{2+} yang berwarna putih ke dalam gelas plastik dengan berat sesuai dengan variasi doping tiap katalis. Setelah itu, ditambahkan larutan Ni dan pelarut etanol yang berupa cairan tidak berwarna dengan volume tertentu. Kemudian diaduk dengan pengaduk magnet sampai larut. Selanjutnya, ditambahkan larutan HF sebagai pemberi anion F^- yang berupa cairan tidak berwarna sambil diaduk di dalam ruang asam. Perlakuan ini harus di ruang asam karena sifat HF yaitu asam lemah dan agar tidak

terkontaminasi dengan udara luar. Penambahan HF disertai pengadukan agar terbentuk sol yang ditandai dengan keruhnya larutan. Pengadukan dilanjutkan hingga larutan menjadi lebih kental dan terbentuk gel. Kemudian gel ini diperam (*aging*) agar terbentuk gel padat.

Reaksi yang terjadi dalam proses sintesis ini dapat dilihat pada persamaan (4-1)

$$1\text{-}xMg^{2+} + xNi^{2+} + 2F^{-} \longrightarrow Mg_{1-x}Ni_xF_2 \qquad (4\text{-}1)$$

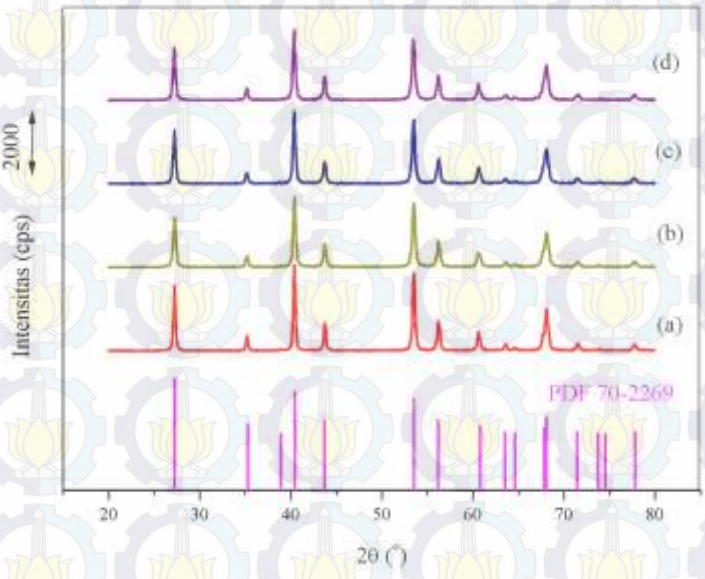
Gel yang dihasilkan berwarna putih ini didekantasi dengan aquades agar sisa prekursor hilang. Setelah itu, gel dikeringkan pada suhu 100°C dan dihasilkan gel kering yang berupa padatan kasar putih. Gel kering selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam dan dihasilkan padatan putih kehijauan. Pada proses kalsinasi ini, terjadi dekomposisi pada gel kering sehingga terbentuk padatan yang diinginkan. Hasil akhir proses ini yaitu katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ ditunjukkan pada Gambar 4.4 dengan pengamatan visual yaitu padatan putih.



Gambar 4.4 Hasil Doping : (1) Ni 0,025 (2) 0,05 (3) 0,1 (4) 0,15

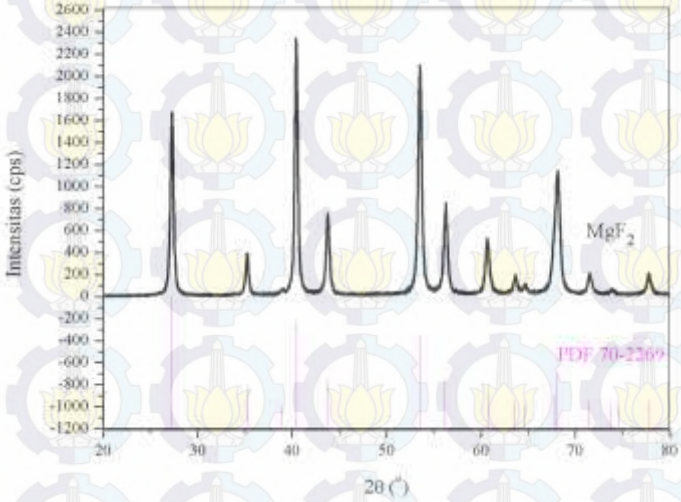
Semua variasi doping katalis dikarakterisasi luas permukaan dengan Difraksi Sinar X-Ray (XRD). Hasil difaktogram katalis dicocokkan dengan *database* MgF_2 pada JCPDS-*International Center for Diffraction Data* tahun 2001 karena struktur utama katalis doping adalah MgF_2. Pada hasil difraktogram Gambar 4.5 dilihat bahwa semua katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ cocok dengan puncak pada difraktogram database MgF_2. Hasil

pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram katalis doping cocok dengan *database* MgF_2 dengan No. PDF 70-2269 yang merupakan MgF_2 dengan struktur tetragonal. Hasil ini menunjukkan bahwa doping logam Ni dalam katalis MgF_2 dengan variasi mol doping Ni (x=2,5%, 5%, 10%, dan 15%) sudah berhasil karena difraktogram tiap variasi doping mempunyai puncak khas MgF_2 yang terdapat pada 2θ 27,23; 40,44 dan 53,49°. Puncak ini sesuai dengan hasil analisis difraktogram yang dilaporkan oleh (Setyawati, 2010). Pada semua difraktogram katalis doping $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ terlihat adanya perbedaan intensitas puncak yang berarti bahwa semakin besar nilai x maka puncak MgF_2 semakin menurun. Ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Murthy, dkk., (2005) bahwa bahwa semakin besar doping logam Cr dalam MgF_2 maka intensitas puncak MgF_2 semakin menurun.



Gambar 4.5 Difraktogram Katalis : (a) $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ (b) $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ (c) $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$ (d) $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$

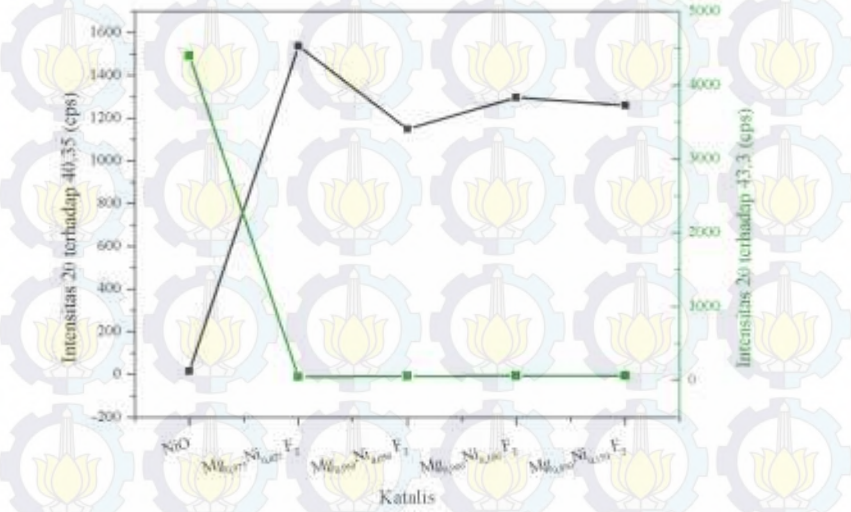
Hasil difraktogram juga dicocokan dengan puncak difraktogram MgO dan NiO dari database. Pencocokan ini dilakukan agar dapat diketahui adanya pembentukan MgO atau NiO selama proses sintesis. Intensitas puncak katalis untuk MgO dicocokan dengan data PDF No.77-2179 sedangkan NiO dengan data PDF No. 73-1519. Pada Gambar 4.5 diatas tidak terdapat puncak MgO maupun puncak NiO pada setiap katalis. Hal ini menunjukkan bahwa besarnya doping Ni dalam MgF_2 masih dalam nilai toleransi kerangkanya.



Gambar 4.6 Difraktogram MgF_2 (Setyawati, 2010).

Agar dapat diketahui seberapa besar pengaruh doping pada struktur MgF_2, maka dibuat hubungan antara intensitas puncak pada difraktogram katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ pada 2θ dengan puncak tertinggi MgF_2 (40,44) dan 2θ dengan puncak tertinggi NiO (43,38) yang ditunjukkan pada Gambar 4.7. Pada gambar

tersebut terlihat bahwa semakin besar doping logam Ni pada katalis maka semakin kecil intensitasnya. Begitu juga pada logam oksida NiO yaitu semakin besar doping logam Ni pada katalis maka semakin kecil intenistasnya. Ini ditunjukkan pada Gambar 4.6 dibawah ini



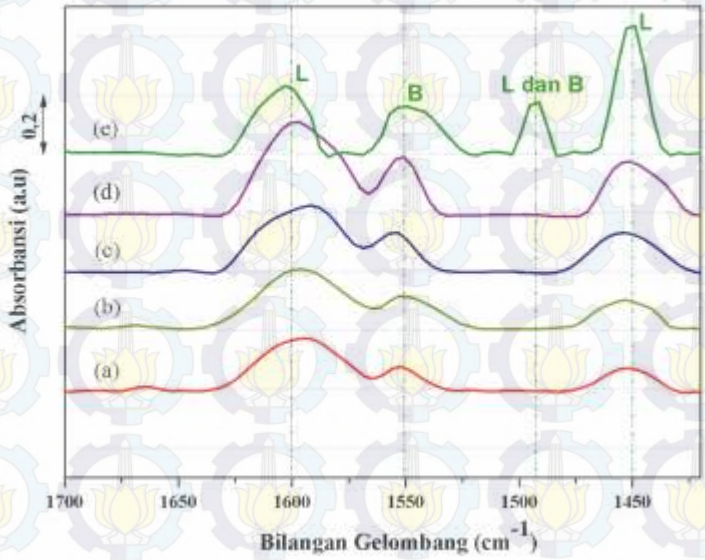
Gambar 4.7 Intensitas katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ terhadap 2θ (40,44) yang merupakan puncak tertinggi MgF_2 dan terhadap 2θ (43,38) yang merupakan puncak tertinggi NiO

4.4. Hasil penentuan keasaman katalis dengan adsorpsi piridin-FTIR

Aktivitas dan selektivitas katalis dipengaruhi oleh keasaman katalisnya baik dari sisi Brønsted atau dan Lewis (Hu, dkk., 2010) sehingga dilakukan uji adsorpsi piridin-FTIR. Keasaman katalis diukur secara kualitatif dengan metode adsorpsi piridin-FTIR-. Katalis yang diukur yaitu NiO dan $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ dengan variasi doping Ni 0,025; 0,05; 0,1 dan 0,15 mol. Piridin dipilih karena sebagai molekul probe teradsorpsi lebih stabil,

lebih kuat, dan lebih sensitif terhadap asam Lewis (Zaki, dkk., 2001).

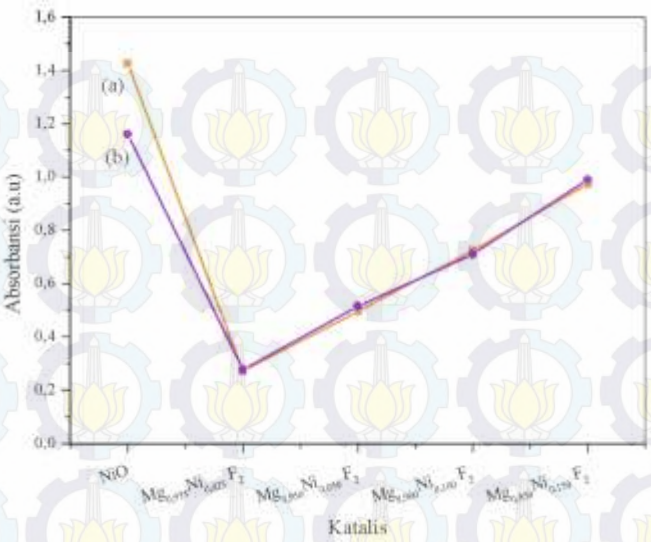
Proses pemanasan dengan aliran nitrogen dilakukan agar ini dilakukan agar piridin yang diteteskan dapat teradsorpsi oleh katalis secara maksimal. Pada saat piridin diadsorpsi oleh katalis akan diketahui keasaman katalis tersebut karena terjadi interaksi antara gugus amina pada piridin dengan permukaan katalis yang bersifat asam Lewis atau Brønsted. Aliran nitrogen digunakan setelah penetesan piridin pada katalis agar piridin yang teradsorpsi secara fisika hilang sehingga hanya piridin yang teradsorpsi secara kimia yang tertinggal. Setelah itu, katalis didiamkan pada suhu kamar dan diuji FTIR sehingga dihasilkan spektra pada Gambar 4.8



Gambar 4.8 Hasil piridin-FTIR Katalis : (a) $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ (b) $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ (c) $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$ (d) $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$, (e) NiO

Dari hasil spektra pada Gambar 4.8 ditunjukkan bahwa adanya bilangan gelombang yang sama yakni 1490 cm^{-1} terdeteksi vibrasi sisi asam Lewis dan Brønsted (L dan B) (Parida, dkk., 2001). Lalu, pada daerah bilangan gelombang 1550 cm^{-1} dihasilkan sifat asam Brønsted karena pada bilangan gelombang tersebut terdeteksi ion piridinium (Lee, dkk., 2010). Lalu, terlihat ikatan puncak disekitar 1600cm^{-1} (Lee, dkk., 2010) dan 1450cm^{-1} (Nur, dkk., 2011) bahwa adanya sisi asam Lewis karena pada bilangan gelombang tersebut terdeteksi piridin yang teradsorpsi. Sisi asam pada katalis berpengaruh besar dalam reaksi transesterifikasi sehingga dilakukan sintesis metil ester. Ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Boey (2012) bahwa penentuan keasaman sisi Lewis dan Brønsted pada permukaan katalis berpengaruh besar untuk penentuan aktivitas katalis tersebut.

Hasil pengamatan profil keasaman katalis menunjukkan bahwa semakin besar doping logam Ni pada katalis maka keasaman semakin meningkat. Urutannya dari keasaman terbesar sampai terkecil yaitu $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$ > $Mg_{0,900}N_{i0,100}F_2$ > $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ > $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$. Profil keasaman katalis terdapat pada gambar 4.9 dibawah ini

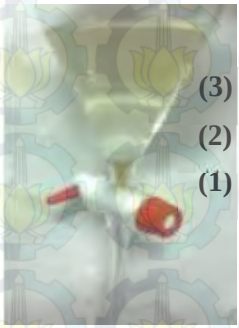


Gambar 4.9 Profil Keasaman Katalis: (a) Sisi Asam Lewis (b) Sisi Asam Brønsted

4.5. Hasil Uji Katalisis dalam Sintesis Metilasi Minyak Kelapa Sawit

Metil ester dihasilkan dari reaksi transesterifikasi yang dioptimumkan dengan penggunaan katalis (Mittlebatch, 2004). Metil ester disintesis dengan komposisi antara minyak RPO (*Refined Palm Oil*) dan metanol dengan katalis. Minyak RPO yang digunakan sebesar 5 gram dengan kadar asam lemak 0,05% ini direaksikan dengan metanol dan katalis dalam teflon. Lalu teflon ini dimasukkan ke teflon baja agar uap methanol tidak keluar. Teflon baja yang telah ditutup rapat ini dipanaskan pada suhu 150°C selama 5 jam. Kondisi reaksi diadopsi dari penelitian Firdausi (2014). Setelah reaksi berlangsung selama 5 jam, hasil campuran ini lalu didinginkan dan dipindahkan dalam corong pisah. Hasil pengamatan menunjukkan bahwa terdapat 3 fasa yang terpisah dalam corong pisah seperti terlihat pada gambar

4.10. Fasa yang berbeda yaitu fasa pertama yang berupa katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ berwarna hijau tua, fasa kedua yang berupa gliserol dan sisa metanol berupa cairan keruh, serta fasa ketiga berupa produk metil ester berupa cairan kuning. Fasa metil ester yang berupa cairan kuning diekstraksi dengan pelarut n-heksana.



Gambar 4.10 Hasil penyeimbangan produk setelah reaksi berlangsung selama 5 jam. Fasa (1) Katalis, fasa (2) Gliserol dan Metanol sisa, serta fasa (3) Produk Metil Ester

Setelah dilakukan ekstraksi, produk metil ester dipekatkan dengan n-heksana pada suhu 75°C. Ini dilakukan agar n-heksana yang kemungkinan masih bercampur dengan produk metil ester dapat menguap. Hasil produk metil ester setelah dipekatkan dengan n-heksana ditunjukkan pada Gambar 4.11

Gambar 4.11 Produk Metil Ester setelah Pemekatan N-heksana

Produk metil ester yang telah dipekatkan dengan n-heksana dianalisis dengan kromatografi gas. Pada tabel 2.2 ditunjukkan bahwa kandungan asam lemak tertinggi dalam RPO adalah metil palmitat dan metil stearat sehingga pada penelitian ini hanya ditentukan metil palmitat dan metil stearat. Hasil yang diperoleh berupa luas area dari kromatogram dikoreksi akibat jumlah penambahan larutan standart (heptadekanoat) pada sampel injeksi ke kromatografi gas berbeda-beda. Ini berarti bahwa terdapat kandungan metil palmitat dan metil stearat pada metil ester setelah diekstraksi dan dipekatkan dengan n-heksana. Setelah itu dilakukan pembuatan kurva kalibrasi untuk standar palmitat dan stearat yang berupa hubungan antara konsentrasi metil ester (mg/mL) dan luas area. Hasil kurva kalibrasi ditampilkan pada Lampiran C.

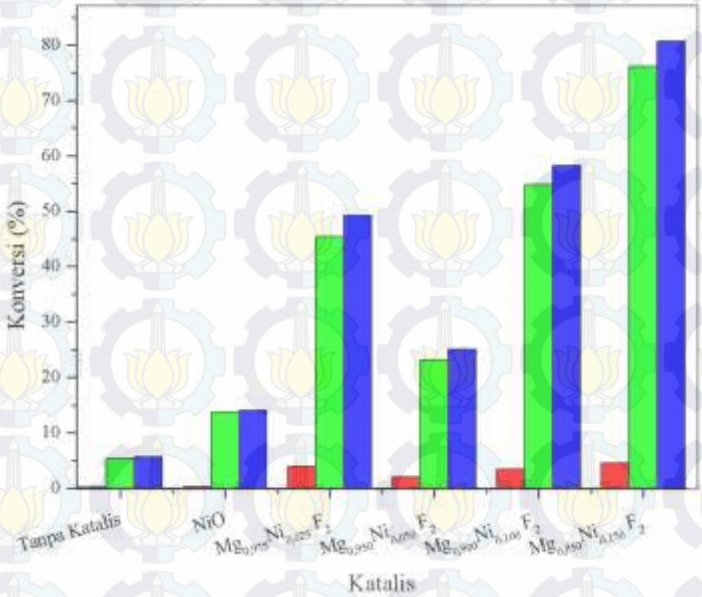
Tabel 4.2 Konversi Asam Palmitat, Konversi Asam Stearat, dan Konversi Total (%)

Sampel	Konversi Asam Palmitat (%)	Konversi Asam Stearat (%)	Konversi Total (%)
Tanpa katalis	0,22	5,39	5,61
NiO	0,33	13,73	14,06
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	3,89	45,38	49,27
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	1,97	23,13	25,10
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	3,47	54,80	58,27
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	4,51	76,21	80,72

Hasil kurva kalibrasi diperoleh persamaan liniear dengan R^2 sebesar 0,9987 untuk standar metil palmitat dan 0,9996 untuk standar metil stearat.Ini telah sesuai dengan yang dilaporkan Sumardi (2002) bahwa kurva kalibrasi dengan nilai liniearitas sebesar 0,9000 < R_2 <1,000 merupakan garis lurus yang layak untuk digunakan. Melalui kurva kalibrasi ini, dapat dihitung

konversi katalis. Konversi katalis adalah kemampuan katalis untuk mengubah bahan baku menjadi aneka produk yang diinginkan (Biniwale, 2001). Konversi katalis dihasilkan dari persamaan 3.1; 3.2; dan 3.2 dengan perhitungan pada Lampiran F. Hasil perhitungan disajikan pada Tabel 4.2 dan bentuk histogram pada Gambar 4.12

Perolehan aktivitas katalis dalam bentuk presentase konversi yang disajikan pada Tabel 4.2 diatas menunjukkan bahwa konversi dari asam stearat lebih tinggi dibandingkan konversi dari asam palmitat. Presentase konversi asam palmitat dari semua katalis doping $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ yang diamati sebesar 0,22-4,51% sedangkan untuk asam stearat sebesar 23,13-76,21%.



Gambar 4.12 Histogram Konversi Metil Ester pada Katalis: Konversi Total Asam Stearat Asam Palmitat

Jika dibandingkan antar katalis doping pada Gambar 4.12 menunjukkan bahwa adanya peningkatan konversi karena pengaruh doping katalis, kecuali pada katalis $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$, yang menunjukkan penurunan konversi, hasil tersebut ternyata sesuai dengan intensitas puncak XRD pada 2θ 43,3° dimana pada katalis $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ terjadi penurunan drastis. Katalis dengan konversi total tertinggi yaitu $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$, yakni sebesar 80,72% yang merupakan jumlah konversi asam palmitat dan asam stearat yang masing-masing sebesar 4,51% dan 76,21%. Hasil konversi dari katalis doping dibandingkan dengan konversi dengan katalis MgF_2. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Firdausi (2014), diperoleh data konversi dengan katalis MgF_2 tanpa doping yaitu 0,33% yang merupakan konversi asam palmitat dan 13,73% yang merupakan konversi asam stearat. Ini berarti bahwa katalis MgF_2 tanpa doping logam Ni menghasilkan presentasi konversi yang kecil, sehingga dibutuhkan doping logam Ni untuk peningkatan hasil konversi dalam reaksi metilasi pada minyak kelapa sawit. Urutan konversi total berdasarkan katalis doping dari yang terbesar ke terkecil adalah $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$ > $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$ > $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ > $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ > NiO. Urutan konversi metil palmitat berdasarkan katalis doping dari yang terbesar ke terkecil adalah $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$ > $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ > $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$ > $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ > NiO, sedangkan untuk konversi metil stearat berdasarkan katalis doping dari yang terbesar ke terkecil adalah $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$ > $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$ > $Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$ > $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$ > NiO.

Hasil konversi metil ester ini dihubungkan dengan hasil kristalinitas menunjukkan bahwa hasil konversi asam palmitat tertinggi diantara katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ terdapat pada $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$, yakni sebesar 4,51%. Begitu juga dengan kristalinitas katalis dengan hasil intensitas tertinggi pada 2θ 43,3° terdapat pada difaktogram katalis doping Ni pada x yang sama. Hal ini juga terdapat pada konversi asam stearat dengan

presentase konversi tertinggi katalis $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$, yakni sebesar 76,21%. Oleh karena itu dapat dinyatakan bahwa aktivitas katalis dipengaruhi oleh kristanilitas katalis tersebut. Kecenderungan kristanilitas atau intensitas puncak difraktogram pada 2θ 43,3° (yang berarti juga menunjukkan jumlah doping) sesuai dengan hasil konversi bahwa semakin besar intensitas struktur katalis maka semakin besar juga hasil konversi katalis.Hasil tersebut seperti yang dilaporkan oleh Muzdalifah (2009) bahwa besarnya presentase konversi dan *yield* ester karena peningkatan kristalinitas pada katalis γ-Al_2O_3/SO_4.

Selain itu, konversi metil ester juga dapat ditinjau dari keasaman katalis dalam hal ini, keasaman yang berupa asam Lewis dan Brønsted yang terdapat pada katalis. Grafik 4.9 menunjukkan bahwa asam Lewis dan asam Brønsted berada pada absorbansi tertinggi pada katalis $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$. Absorbansi yang dihasilkan 0,97 (a.u) untuk asam Lewis dan 0,98 (a.u) untuk asam Brønsted. Konversi asam palmitat yang tertinggi, yakni sebesar 4,51% dihasilkan oleh katalis $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$, begitu juga dengan konversi asam stearat yang tertinggi, yakni sebesar 76,21% dihasilkan oleh katalis $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian Casas (2013) yang menyatakan bahwa konversi dan *yield* metil ester meningkat karena dipengaruhi oleh kristalinitas yaitu sisi asam Lewis katalis Tin(II) asetat yang semakin besar. Hal ini menunjukkan konversi dipengaruhi baik asam Brønsted maupun asam Lewis dari katalis.

BAB V
KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini disimpulkan bahwa katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ dengan nilai x= 0; 0.025; 0.05; 0.1 dan 0.15 mol dapat disintesis dengan metode sol-gel. Berdasarkan hasil Difraksi Sinar X bahwa struktur kristal katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ masih masuk dalam struktur utama MgF_2, yakni tetragonal. Konversi katalis dipengaruhi oleh kristalinitas karena telah dihasilkan bahwa semakin banyak presentasi konversi jumlah doping mol Ni yaitu $Mg_{0,85}Ni_{0,15}F_2$, maka intensitas katalis juga semakin tinggi pada 2θ 43,33°. Berdasarkan penentuan keasaman katalis menunjukkan bahwa semua katalis mempunyai sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted, dengan hasil tertinggi yaitu katalis $Mg_{0,85}Ni_{0,15}F_2$. Konversi asam palmitat dan asam stearat oleh katalis MgF_2 diperoleh masing-masing 0,33% dan 13,73%. Hasil terbaik dari uji katalitik diperoleh katalis $Mg_{0,85}Ni_{0,15}F_2$ dengan konversi terhadap asam palmitat dan asam stearat masing-masing sebesar 14,63% dan 47,79%.

5.2 Saran

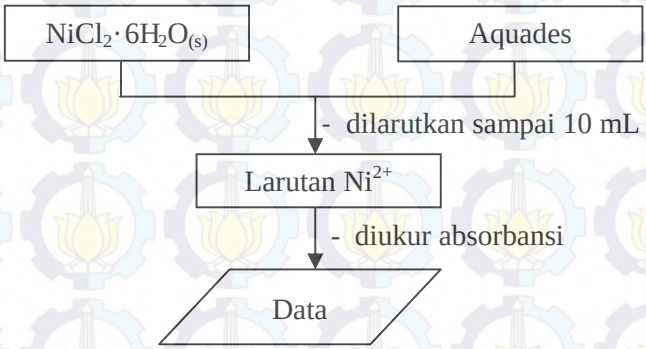
Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dikaji lebih lanjut mengenai mekanisme reaksi pada katalis tersebut sehingga dapat dirancang katalis dengan konversi yang lebih tinggi.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

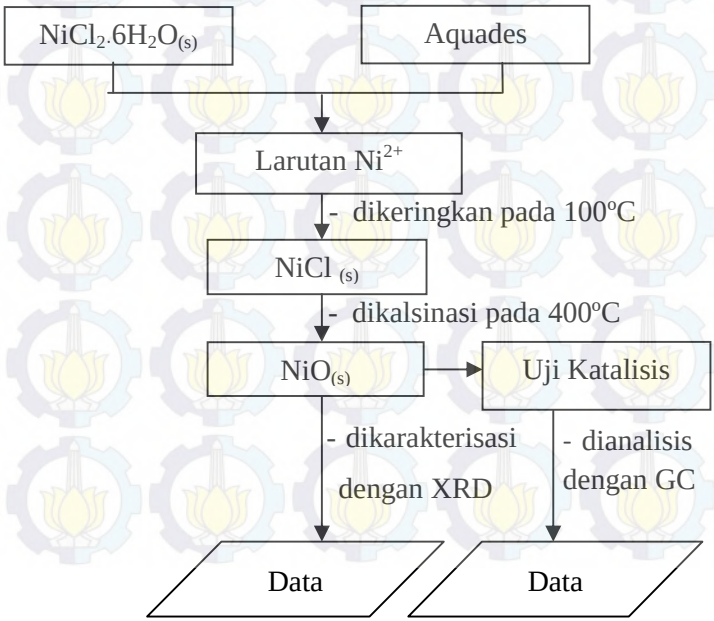
LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

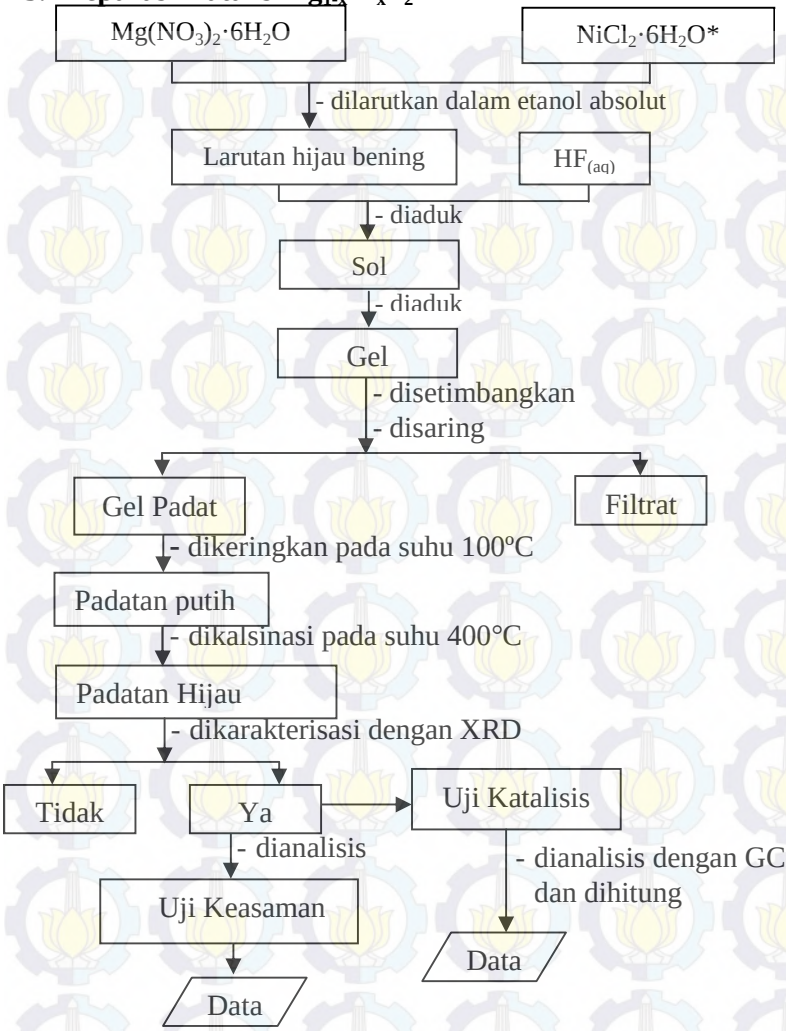
1. Larutan Induk Ni^{2+}



2. Sintesis Katalis NiO

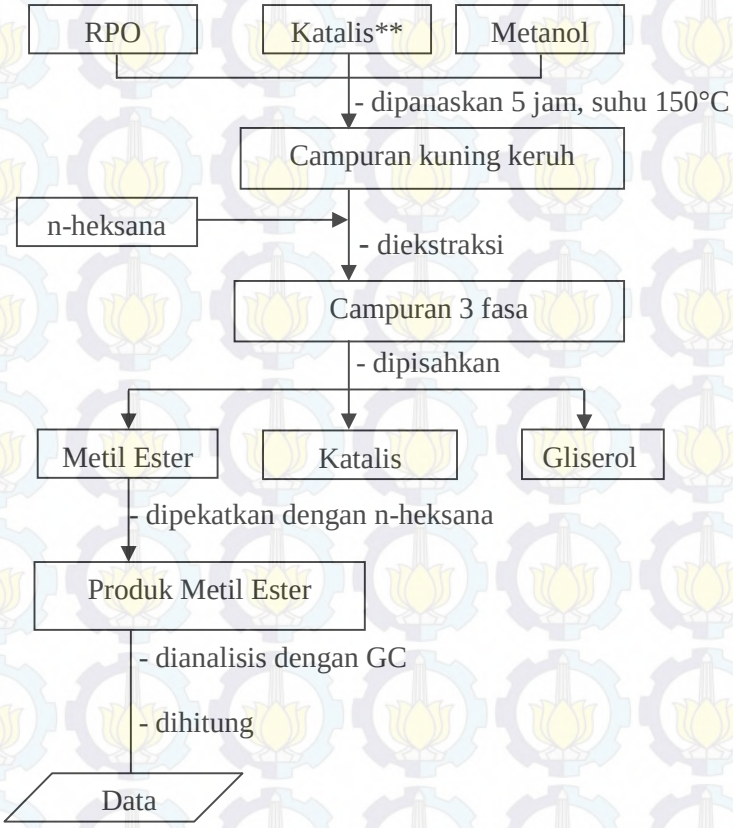


3. Preparasi Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$



*Dengan variasi jumlah mol Ni: 0,025; 0,05; 0,10 dan 0,15 mol.

3. Sintesis Metil Ester



**Katalis = NiO dan $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ (x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 mol).

LAMPIRAN B : DATA BASE PDF

1. MgF_2

70-2269 Wavelength= 1.54060 C

MgF2

Magnesium Fluoride

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 1.53

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

Ref: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979)

Sys.: Tetragonal S.G.: P4₂/mnm (136)

a: 4.628(3) b: c: 3.045(3) A: C: 0.6580

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.173 Dm: ICSD #: 008121

Peak height intensity. R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PSC: tP6. Structural reference: Vidal-Valat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Mwt: 62.30. Volume[CD]: 65.22.

2θ	Int.	h	k	l
27.229	999*	1	1	0
35.254	173	1	0	1
38.888	7	2	0	0
40.430	767	1	1	1
43.700	247	2	1	0
53.489	641	2	1	1
56.169	234	2	2	0
60.788	144	0	0	2
63.517	41	3	1	0
64.611	18	2	2	1
67.838	101	1	1	2
68.078	311	3	0	1
71.481	42	3	1	1
73.757	9	3	2	0
74.549	1	2	0	2
77.815	40	2	1	2
81.274	4	3	2	1
83.483	26	4	0	0
86.071	30	4	1	0
87.434	80	2	2	2
89.847	39	3	3	0

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

2. $Mg(NO_3)_2$

16-0765 Wavelength= 1.54056 I

Mg(NO3)2

Magnesium Nitrate

Rad.: λ: Filter: d-sp:

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Weigel, Imelik, Prettre, Bull. Soc. Chim. Fr., 2600 (1964)

Sys.: Cubic S.G.: Pm3m

a: 7.477 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: mp:

Ref: Ibid.

Dx: Dm: SS/FOM: F_{13} = 13(0.057 , 18)

CAS #: 10377-60-3. Mwt: 148.31. Volume[CD]: 418.01.

2θ	Int.	h	k	l
20.542	50	1	1	1
26.667	100	2	1	0
29.257	75	2	1	1
36.040	33	3	0	0
38.100	18	3	1	0
40.049	30	3	1	1
41.784	30	2	2	2
43.692	20	3	2	0
45.306	25	3	2	1
48.650	13	4	0	0
51.909	13	3	3	0
53.210	10	3	3	1
54.835	20	4	2	0

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

3. MgO

87-0651 Wavelength= 1.54056 C

MgO

Magnesium Oxide

Periclase

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.03

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

Ref: Schiebold, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 56, 430 (1987)

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 4.21 b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.613 Dm: 3.560 ICSD # : 064930

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

2θ	Int.	h	k	l
37.044	115	1	1	1
43.038	999*	2	0	0
62.497	448	2	2	0
74.931	50	3	1	1
78.868	110	2	2	2

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

5. NiO

73-1519 Wavelength= 1.54060

NiO

Nickel Oxide

Rad.: CuKa1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

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

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

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

Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)

a: 4.1684(1) b: c: A: C:

α: β: γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.850 Dm: ICSD # : 024014

Peak height intensity. Cl Na type. PSC: cF8. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Cairns, R.W., Ott, E., J. Am. Chem. Soc., 55, 527 (1933). Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.43.

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

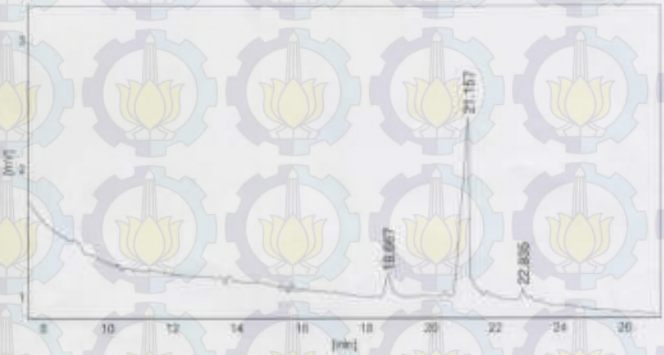
© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

LAMPIRAN C : DATA KROMATOGRAFI GAS

1. $Mg_{0,975}N_{i0,025}F_2$

Instrument Condition:

Inst.Model: GC7900 Equip.Code:
Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2
Inlet: CIP, Temp=250.0C
Column: Wide Capillary
Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

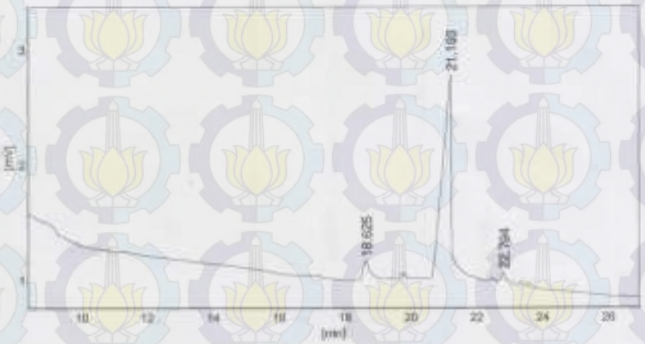
Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		18.667	159	1967	7.81141	BP
2	*Methyl	21.157	1360	22456	88.30046	PB
3	Methyl Stearat	22.835	82	989	3.88813	BB
Total:			1621	25432	100.00000	

Date/Time: 6/11/2014 3:22:32 PM Page:1

2. $Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$

Instrument Condition:

Inst Model:	GC7900 Equip Code:
Detector:	FID, Temp=250.0C, Range=2
Inlet:	CP, Temp=250.0C
Column:	Wide Capillary
Oven:	150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

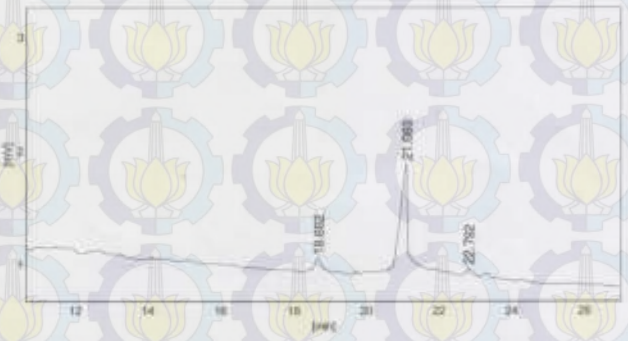
Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		18.625	163	2481	6.61119	BB
2	*Methyl	21.193	1753	33808	90.09954	BB
3		22.794	83	1234	3.28887	BB
Total:			1999	37523	100.00000	

Date/Time: 6/20/2014 9:43:58 AM Page: 1

3. $Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$

Instrument Condition:

Inst.Model: GC7800 Equip.Code:
Detector: FID, Temp=250.0C, Range=2
Inlet: CP, Temp=250.0C
Column: Wide Capillary
Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



General Results

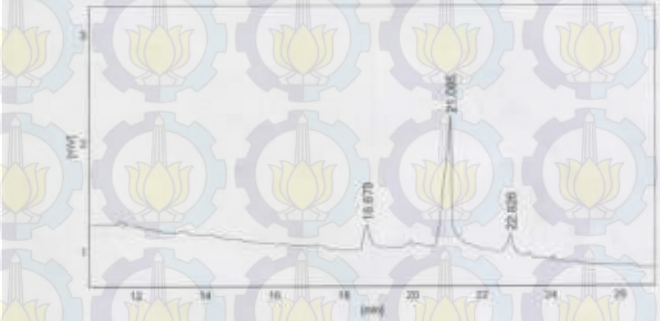
Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		18.682	110	1480	8.84582	BB
2	*Methyl	21.083	938	14226	84.28723	BB
3		22.792	63	1196	7.06685	BB
Total:			1111	16882	100.00000	

Date/Time: 6/20/2014 9:53:15 AM Page: 1

4. $Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$

Instrument Condition:

Inst.Model: GC7900 Equip.Code:
Detector: FID Temp=250.0C Range=2
Inlet: CIP Temp=250.0C
Column: Wide Capillary
Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]

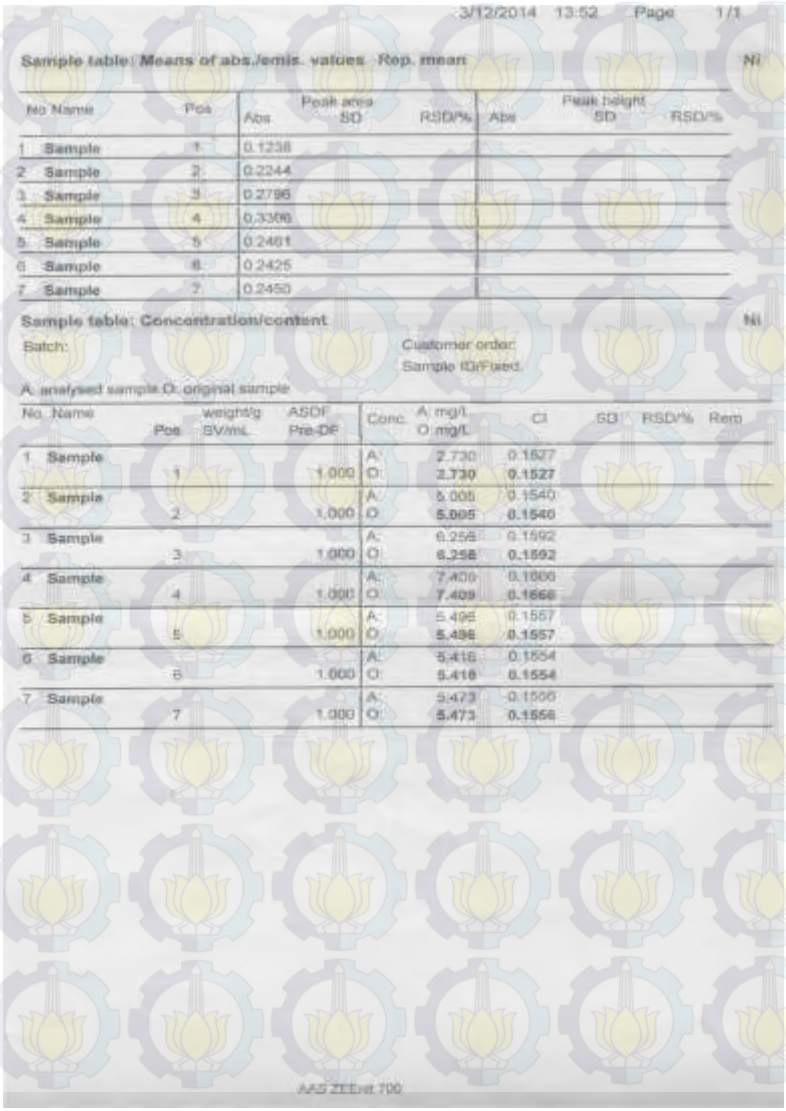


General Results

Nos.	Compound	R.Time	Height[uV]	Area[uV*S]	Area%	Type
1		18.673	225	2762	11.60423	BB
2	*Methyl	21.065	1192	18788	78.86222	BB
3	Methyl Stearat	22.828	175	2269	9.53355	BB
Total:			1592	23799	100.00000	

Date/Time: 6/20/2014 9:58:47 AM Page: 1

LAMPIRAN D : DATA AAS LARUTAN Ni^{2+}



3/12/2014 13:52 Page 1/1

Sample table: Means of abs./emis. values Rep. mean Ni

No	Name	Pos	Peak area Abs	SD	RSD/%	Peak height Abs	SD	RSD/%
1	Sample	1	0.1238					
2	Sample	2	0.2244					
3	Sample	3	0.2796					
4	Sample	4	0.3386					
5	Sample	5	0.2461					
6	Sample	6	0.2425					
7	Sample	7	0.2450					

Sample table: Concentration/content Ni

Batch: Customer order:

Sample ID/Fixed:

A: analysed sample O: original sample

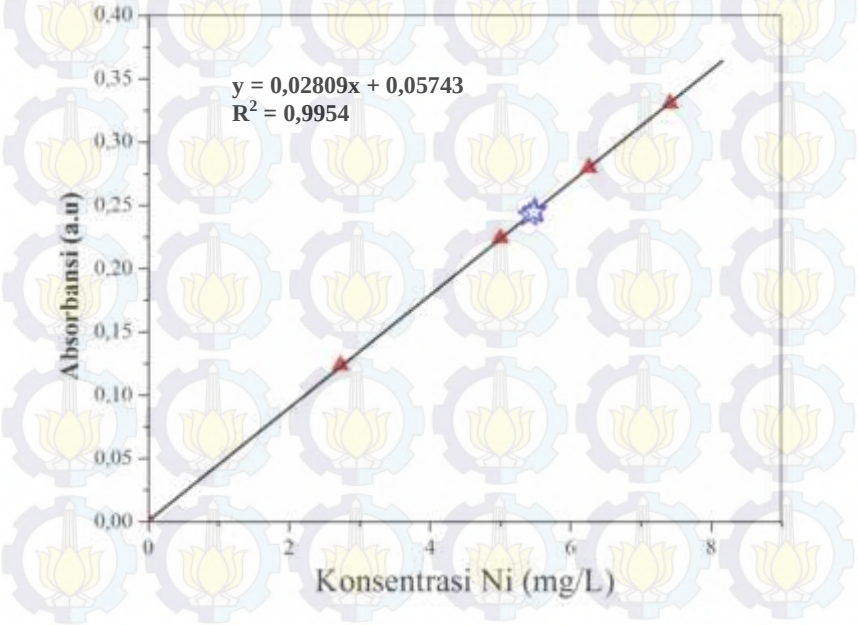
No	Name	Pos	weight/g SV/mL	ASDF Pre-DF	Conc.	A: mg/L O: mg/L	CI	SD	RSD/%	Rem
1	Sample	1		1.000	A:	2.730	0.1527			
					O:	**2.730**	**0.1527**			
2	Sample	2		1.000	A:	5.005	0.1540			
					O	**5.005**	**0.1540**			
3	Sample	3		1.000	A:	6.258	0.1592			
					O	**6.258**	**0.1592**			
4	Sample	4		1.000	A:	7.409	0.1666			
					O:	**7.409**	**0.1666**			
5	Sample	5		1.000	A:	5.496	0.1557			
					O:	**5.496**	**0.1557**			
6	Sample	6		1.000	A:	5.416	0.1554			
					O:	**5.416**	**0.1554**			
7	Sample	7		1.000	A:	5.473	0.1558			
					O:	**5.473**	**0.1558**			

AAS ZEEnit 700

LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI

1. Kurva Kalibrasi AAS Larutan Ni^{2+}

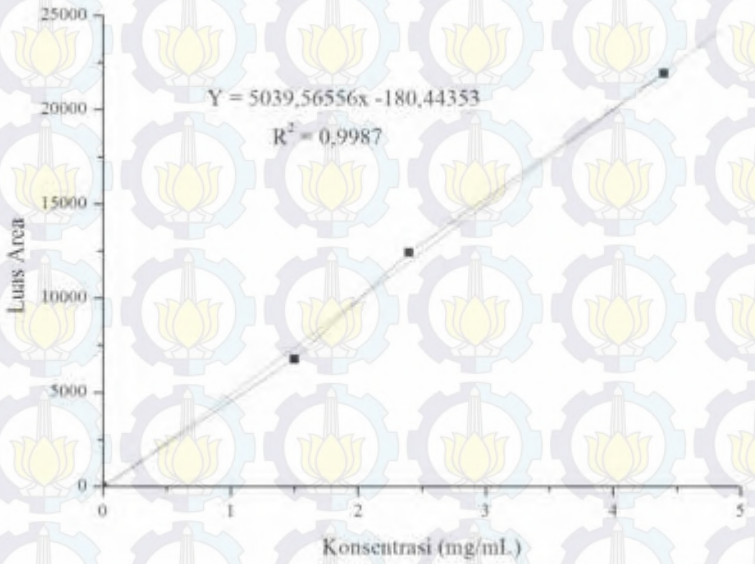
Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (A)
0	0
2,73	0,15
5,01	0,15
6,26	0,16
7,41	0,17
5,49	0,16
5,42	0,16
5,47	0,16



Gambar 1 Kurva Kalibrasi Larutan Ni^{2+}

2. Kurva Kalibrasi Standar Palmitat

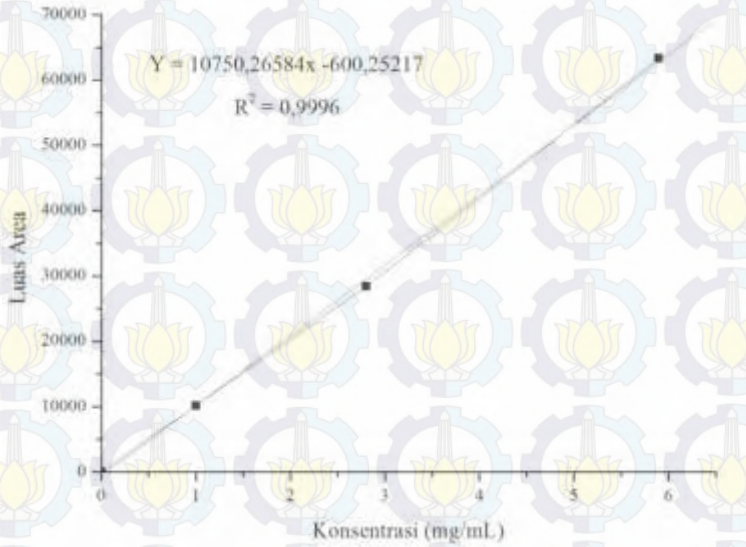
Konsentrasi Metil Palmitat (mg/mL)	Luas Area [uV*S]
0	0
1.5	6759
2.4	12416
4.4	21931.22



Gambar 2 Kurva Kalibrasi Standar Palmitat

3. Kurva Kalibrasi Standar Stearat

Konsentrasi Metil Stearat (mg/mL)	Luas Area [uV*S]
0	0
1	10132
2.8	28386.55
5.9	63358.02



Gambar 3 Kurva Kalibrasi Standar Stearat

LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

1. Perhitungan Larutan Induk Ni^{2+}

- $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ditimbang 0,85 gram dan dilarutkan dalam 2 mL aquades. Dalam 10 ml larutan = $\frac{10\ mL}{2\ mL}$ x 0,85 g = 4,25 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
- Namun, karena $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ bersifat higroskopis maka massa yang ditimbang berlebih, yaitu sebesar 4.35 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.
- n $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ = $\frac{4,35\ g}{237,71\ g/mol}$ = 0,0183 mol dalam 10 mL larutan
- n $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ = n Ni

  $\frac{0,0183\ mol}{10\ mL}$ = x

  x = $\frac{0,018\ mol}{10\ mL}$ x 58,71 g/mol

  x = $\frac{0,10744\ g}{mL}$ = 107440000 mg/L

  = 107000 ppm
- Secara perhitungan, larutan uji ini memiliki konsentrasi 107000 ppm. Setelah itu secara pengujian, ditentukan konsentrasi sebenarnya dari larutan uji dengan AAS. Hasil penentuan konsentrasi dengan AAS ada dua yaitu konsentrasi standard an konsentrasi larutan sampel. Konsentrasi larutan sampel disajikan pada Tabel F1

Tabel F1. Hasil Konsentrasi Larutan Sampel Ni^{2+}

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (A)
5,41	0,1554
5,47	0,1556
5,49	0,1557

Kemudian konsentrasi ini dibuat grafik kurva kalibrasi AAS. Didapatkan persamaan y = 0,002809x+0,05743
Dengan y adalah absorbansi rata-rata larutan sampel dari hasil penentuan AAS, didapatkan y sebesar 0,15565. Maka :

$$0{,}15565=0{,}02809x+0{,}05743$$

$$x= (0{,}15565-0{,}05743)/0{,}02809=3{,}49 \text{ ppm}$$

didapatkan hasil 3,49 yang merupakan konversi konsentrasi larutan uji sehingga dihitung kembali untuk penentuan larutan stok logam Ni sebenarnya.

- Penentuan Konsentrasi Larutan Stok Sebenarnya :

$$M1 \times V1 = M2 \times V2$$

$$M1 \times 0{,}01 \text{ mL} = 3{,}49 \text{ ppm} \times 250 \text{ mL}$$

$$M1 = \frac{(3{,}49 \text{ ppm} \times 250 \text{mL})}{0{,}01 \text{ mL}} = 87250 \text{ ppm}$$

2. Kebutuhan Prekursor

a. Larutan Stok Ni^{2+}

- Pada variasi 2,5% maka massa yang dibutuhkan
  0,025 mol = 0,025 mol x Ar Ni
  = 0,025 mol x 58,71 g/mol
  = 1,4678 g

Katalis yag dibutuhkan sebesar 0,75 g katalis maka mol kebutuhan Ni untuk 2,5% sebesar :

$$\text{Mol} = \frac{0{,}75 \text{ g}}{\text{Mr } Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2} = \frac{0{,}75 \text{ g}}{62{,}87 \text{ g/mol}}$$

$$= 0{,}0119 \text{ mol}$$

- Apabila 1 mol = 1,4678 g maka untuk 0,0119 mol sebesar :
- 1 mol = 1,4678 g

0,0119 mol = a

a $= \frac{0{,}0119 \text{ mol} \times 1{,}4678 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0{,}0175 \text{ g}$

$= 17{,}5 \text{ g}$

- Konsentrasi Larutan Stok sebesar 87250 ppm = 87250 mg/L = 87,25 mg, sehingga volum kebutuhan larutan Ni^{2+} sebesar :

1 mL = 87,25 g

b = 17,5 mg

b = (17,5 mg ×1 mL)/(87,25 mg)

= 0,20 mL

Perhitungan ini juga berlaku pada variasi doping mol Ni yang lain.

b. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

- Pada variasi 2,5% kebutuhan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sebesar :

= mol Mg x mol Produk x Mr $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

= 0,975 x 0,0119 mol x 256,3 g/mol

= 2,97 g

Perhitungan ini juga berlaku pada variasi doping mol Ni yang lain. Adapun kebutuhan HF yang diperlukan berlebih sekitar 13,2 mL dan etanol sebesar 5,8 mL sesuai dengan stoikhiometrinya.

Perhitungan untuk kebutuhan semua prekursor pada sintesis katalis doping $Mg_{1-x}Ni_xF_2$ ditunjukkan pada Tabel F1

Tabel F2 Kebutuhan Prekursor pada Sintesis Katalis $Mg_{1-x}Ni_xF_2$

Katalis Doping	Kebutuhan $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	Kebutuhan n Ni (mol)	Kebutuhan Larutan Ni^{2+} (mL)
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	2,97	0,0119	0,20
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	2,87	0,0118	0,39
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	2,65	0,0115	0,77
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	2,44	0,0112	1,13

3. Perhitungan Konversi

a. Konversi Asam Palmitat

Data untuk menghitung konversi metil palmitat dari kromatogram dapat disajikan pada Tabel F3 sebagai berikut :

Tabel F3. Data Kromatogram Metil Pamitat

Sampel	Massa Metil Ester (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi Injek (mg/mL)	Luas area	
				Palmitat	ISTD
Tanpa Katalis	2090	5000	21,70	72,43	7413
NiO	2160	5000	31,35	347,81	7413
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	4110	5020	7,25	583,50	7413
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	2560	5070	7,90	502,76	7413
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	4160	5060	9,46	704,92	7413
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	4950	5060	11,73	1018,57	7413

- Konversi palmitat dihitung berdasarkan pada persamaan garis pada Lampiran E Gambar 2. Persamaan garis yang diperoleh adalah y=5039,56556x-180,44353 dimana; x adalah konsentrasi palmitat (mg/mL) dan y adalah luas area palmitat. Penentuan konsentrasi katalis, missal variasi 2,5% sebagai berikut :
  x (Konsentrasi Palmitat (mg/mL))
  = (luas area palmitat+180,44353)/5039,5655
  = 0,15 mg/mL
  Setelah iu, konversi palmitat digunakan untuk menghitung konversi palmitat dalam mg sehingga massa palmitat dalam sampel dari analisis dengan GC yaitu:

$$= \frac{0{,}15\,\frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times 4110\ \text{mg}}{7{,}25\ \text{mg/mL}} = 85{,}93\ \text{mg}$$

- Setelah itu dihitung jumlah palmitat dalam minyak RPO (*Refined Palm Oil*) yang digunakan untuk reaksi. Berdasarkan data analisis *Refined Palm Oil* dalam RPO sampel menunjukkan bahwa kandungan asam palmitat dalam minyak *Refined Palm Oil* sebesar 44% sehingga perhitungannya sebagai berikut :
- Jumlah palmitat dalam minyak RPO
  = 44% x massa RPO (mg)
  = 44% x 5020 mg
  = 2208,80 mg
  Maka presentase konversi dapat dihitung dengan cara : Konversi asam palmitat (%)

$$= \frac{85{,}93\ \text{mg}}{2208{,}80\ \text{mg}} \times 100\% = 3{,}89\%$$

b. Konversi Metil Stearat

Data untuk menghitung konversi metil palmitat dari kromatogram dapat disajikan pada Tabel F4 sebagai berikut :

Tabel F4. Data Kromatogram Metil Stearat

Sampel	Massa Metil Ester (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi Injek (mg/mL)	Luas area	
				Stearat	ISTD
Tanpa Katalis	2090	5000	21,70	753,94	32700
NiO	2160	5000	31,35	4221,21	32700
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	4110	5020	7,25	1343,90	32700
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	2560	5070	7,90	1150,59	32700
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	4160	5060	9,46	2450,34	32700
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	4950	5060	11,73	3820,56	32700

- Konversi stearat dihitung berdasarkan pada persamaan garis pada Lampiran E Gambar 3. Persamaan garis yang diperoleh adalah y = 10750,26584x-600,25217 dimana; x adalah konsentrasi stearat (mg/mL) dan y adalah luas area stearat. Penentuan konsentrasi katalis, misal variasi 2,5% sebagai berikut :

  x (Konsentrasi Stearat (mg/mL))
  = (luas area stearat+600,25217)/10750,26584
  = 0,18 mg/mL

  Setelah iu, konversi stearat digunakan untuk menghitung konversi stearat dalam mg sehingga massa stearat dalam sampel dari analisis dengan GC yaitu:

$$= \frac{0{,}18\,\frac{mg}{mL} \times 4110\ mg}{7{,}25\ mg/mL} = 102{,}52\ mg$$

- Setelah itu dihitung jumlah stearat dalam minyak RPO (*Refined Palm Oil*) yang digunakan untuk reaksi. Berdasarkan data analisis *Refined Palm Oil* dalam RPO sampel menunjukkan bahwa kandungan asam stearat dalam minyak *Refined Palm Oil* sebesar 4,5% sehingga perhitungannya sebagai berikut:
- Jumlah stearat dalam minyak RPO
  = 4,5% x massa RPO (mg)
  = 4,5% x 5020 mg
  =225,9 mg,

  Maka presentase konversi dapat dihitung dengan cara :
  Konversi asam stearat (%)

$$= \frac{102{,}52\ mg}{225{,}9\ mg} \times 100\% = 45{,}38\%$$

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F.5 untuk konversi palmitat

Tabel F.6 Konversi Asam Palmitat (%)

Sampel	Konsentrasi Palmitat (mg/mL)	Massa Palmitat dalam Sampel dari GC (mg)	Jumlah Palmitat dalam RPO (mg)	Konversi Asam Palmitat (%)
Tanpa Katalis	0,05	4,83	2200,00	0,22
NiO	0,11	7,22	2200,00	0,33
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	0,15	85,93	2208,80	3,89
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	0,14	43,93	2230,80	1,97
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	0,18	77,26	2226,40	3,47
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	0,24	100,40	2226,40	4,51

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F.7 untuk konversi palmitat

Tabel F.7 Konversi Asam Stearat (%)

Sampel	Konsentrasi Stearat (mg/mL)	Massa Stearat dalam Sampel dari GC (mg)	Jumlah Stearat dalam RPO (mg)	Konversi Asam Stearat (%)
Tanpa Katalis	0,13	12,13	225,00	5,39
NiO	0,45	30,90	225,00	13,73
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	0,18	102,52	225,90	45,38
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	0,16	52,78	228,15	23,13
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	0,28	124,79	227,70	54,80
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	0,41	173,54	227,70	76,21

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F8

Tabel F.8 Konversi Total (%)

Sampel	Konversi Asam Palmitat (%)	Konversi Asam Stearat (%)	Konversi Total (%)
Tanpa Katalis	0,22	5,39	5,61
NiO	0,33	13,73	14,06
$Mg_{0,975}Ni_{0,025}F_2$	3,89	45,38	49,27
$Mg_{0,950}Ni_{0,050}F_2$	1,97	23,13	25,10
$Mg_{0,900}Ni_{0,100}F_2$	3,47	54,80	58,27
$Mg_{0,850}Ni_{0,150}F_2$	4,51	76,21	80,72

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

DAFTAR PUSTAKA

Arzamendi G., Campoa I., Arguinarena E., Sanchez M., Montes M., Gandia L. M. (2007). "Synthesis of Biodiesel with Heterogeneous NaOH/Alumina Catalyst : Comparison with Homogeneous NaOH". *Chemistry English J*. **134**, 123-130.

Augustine R. L. (1996). "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist". Marcel Dekker Inc., New York.

Biniwale R.B., Bawase M.A., Deshmukh M.M., Labhsetwar N.E., Kumar R, dan Hasan M.Z. (2001). "Production of Automatic Catalytic Converter based on Non-noble Metal Catalyst Technology : A Feasible Option. Nehru Marg, Nagpur.

Boey PL., Ganesan S., Maniam GP., Khairuddean M., Lee SE. (2012). "A New Heterogeneous Acid Catalyst System for Esterification of Free Fatty Acids into Methyl Esters". Universiti Malaysia Pahang, Malaysia.

Bonrath W. dan Netscher T. (2005). "Catalytic Processes in Vitamins Synthesis and Production". *Applied Catalysis A: General*. **280**, 55–73.

Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Zaikovskii V.I., Lapina O.B., Ivanov A.A., Reshetnikov S.I., Renken A. (2000). "Effect of Potassium Doping on the Structural and Catalytic Properties of V/Ti-Oxide in Selective Toluene Oxidation". *Applied Catalyst A*. **202**, 243-250.

Campanati M., Fornasari G. dan Vaccari A. (2003). "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts". Catalysis Today. **77**, 299-314.

Casas A., Ramos M.J., Rodriguez J.F., Perez A. (2013). "Tin Compounds as Lewis Acid Catalysts for Esterification and Trans-esterification of Acid Vegetables Oil". Ciudad Real., Spanyol.

Cox P. A. (2004). "Inorganic Chemistry : Second Edition"., BIOS Scientific Publisher. United Kingdom.

Deraz N.M., Selim M.M., Ramadan M. (2009). "Processing and Properties of Nanocrystalline Ni and Nio Catalysts". *Materials Chemistry and Physics.* **113**, 299-314.

Ertl G. dan Knözinger H. (1991). "Handbook of Heterogeneous Catalysis". John Wiley-VCH., New York.

Firdausi D.I.. (2014). "Sintesis, Karakterisasi, dan Aplikasi Katalis NiO/MgF_2 pada Sintesis Metil Ester dari Minyak Kelapa Sawit". Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya., Surabaya.

Gates B. C. (1992). "Catalytic Chemistry". Wiley Series in Chemical Engineering. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Gonzales E., Rodrigue-Witchel A., Reber C. (2007). "Absorption Spectroscopy of Octahedral Nickel(II) Complexes: A Case Study of Interactions between Multiple Electronic Excited States". *Coordination Chemistry Reviews.* **251**, 351-363.

Gerpen J.V. (2005). "Biodiesel Processing and Production". University of Idaho., USA.

Guan G., Kusakabe K., Yamasaki S. (2009). "Tri Potassium Phospate as A Solid Catalyst fir Biodiesel Production

from Waste Cooking Oil". Fuel Process Technology. 90, 520-524.

Gutiérrez A.A., Trombetta, M., Busca, G., dan Ramirez, J. (1997) "Characterization of alumina-Titania Mixed Oxide Supports I. TiO,-based Supports". *Journal of Microporous Material*. **12**, 79-91.

Hu S., Xue M., Chen H. dan Shen J. (2010) "The Effect of Surface Acidic and Basic Properties on The Hydrogenation of Aromatic Rings Over the Supported Nickel Catalysts". *Chemical Engineering Journal*. **162**, 371-379.

Ibrahim S.M., El-Shobaky G.A., Mohamed G.M., dan Hassan N.A. (2011). "Effect of ZnO and MoO_3 Doping on Surface and Catalytic Properties of Manganese Oxide Supported Alumina System". Ain Shams University, Dokki, Mesir

Jeon M.K. dan Seong I.W. (2004). "Structure Analysis of Ferrelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ by Using X-Ray Powder Diffractoon". Korea Research Institute of Standarts and Science Daejon., Korea.

Layman K. A., Ivey M. M. dan Hemminger J. C. (2003). "Pyridine Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ-Al_2O_3 on NiAl(100)". *J Phys Chem B*. **107**, 8538–8546.

Lee, Siew L., Wei, Soo C., Nur, Hadi dan Hamdan, Hamilton. (2010). "Enhancement of Brønsted Acidity in Sulfate-Vanadium Treated Silica-Titania Aerogel as Oxidative-Acidic Bifunctional Catalyst". International Journal of Chemical Reactor Engineering 8.

Levenspiel O. (1999). “Chemical Reaction Engineering, 3rd edition”. John Wiley& Sons Inc., New York.

Manku G. S. (1989). “Principles of Inorganic Chemistry”. New Delhi University Publishing., New Delhi.

McKetta. (1978). “Encyclopedia of Chemical Processing Design”. **5**, merchel Dekker Inc., New York.

Mittlebach M., Remschmidt., Claudia. (2004). “Biodiesel The Comprehensive Handbook”. Vienna : Boersedruck Ges.m.bH.

Murthy K. J., Groß U., Rüdiger S., Ünveren E. dan Kemnitz E. (2004). “Mixed Metal Fluorides as Doped Lewis Acidic Catalyst Systems: a Comparative Study Involving Novel High Surface Area Metal Fluorides”. *Journal of Fluorine Chemistry*. **125**, 937–949.

Murthy K. J., Gros U., Rüdiger S., Ünveren E. Unger W. dan Kemnitz E. (2005). “Synthesis and Characterization of Chromium (III)-doped Magnesium Fluoride Catalysts”. *JApplied Catalysis A : General*. **282**, 85–91.

Murwani I. K., Kemnitz E., Skapin T., Nickkho-Amiry M. and Winfield J. M. (2004). “Mechanistic Investigation of the Hydrodechlorination of 1,1,1,2-tetrafluorodichloroethane on Metal Fluoride-Supported Pt and Pd”. *Catalysis Today*. **88**, 153–168.

Murwani I. K., Scheurell K. dan Kemnitz E. (2008). “Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene on Pure and Metal Doped HS-AlF_3”. *Catalysis Communications*. **10**, 227–231.

Muzdalifah L. (2009). "Reaksi Esterifikasi Asam p-Hidroksi Benzoat dengan Gliserol Menggunakan Katalis Asam". Universitas Sebelas Maret., Surakarta.

Nur, Hadi, Ramli, Zainab, Efendi, Jon, Rahman, Aiman N. A., Chandren, Sheela dan Yuan. Lai S. (2011). "Synergistic Role of Lewis and Brønsted Acidities in Friedel-Crafts Alkylation of Resorcinol Over Gallium-Zeolite Beta". *Catalysis Communication*. **12**, 822-825.

Omar W. N .N .W., dan Amin N. A. S. (2011). "Biodiesel Production from Wate Cooking Oil Over Alkaline Modified Zirconia Catalyst". Fuel Process Technology. **92**, 397-2405.

Parida, Kulamani, Quaschning, Veronika, Lieske, Elfriede, Lieske, Kemnitz, Erhard. (2001). "Freeze-Dried Promoted and Unpromoted Sulfated Zirconia and Their Catalytic Potential". *Journal of Materials Chemistry*. **11**, 1903-1911.

Perego C. dan Villa P. (1997). "Catalyst Preparation Methods". *Catalysis Today*. **34**, 281–305.

Quaschning V., Deutsch J., Druska P., Niclas H-J. dan Kemnitz E. (1998) "Properties of Modified Zirconia Used as Friedel-Craft-Acylation Catalyst". *Journal of Catalysis*. **177**, 164-174.

Reddy P.S., Sudarsanam P., Raju G., dan Reddy B.M. (2010) "Synthesis of Bio-additives : Acetylation of Glycerol over Zirconia-based Solid Acid Catalyst". Indian Institute of Chemical Technology., India.

Rome, K., McIntyte, A., AstraZanecca, Macclesfield, (2012), "Intelligent use of Relative Response Factors in Gas

Chromatography-Flame Ionisation Detection", *Chromatography today*, SK10 2NA, UK.

Rossi, M., Cristina, A., Simona, R. (2006), "T.ocopherols and Tocotrienols as Free Radical-Scavengers in Refined Vegetable Oils and Their Stability during Deep-Fat Frying", *Food Chemistry*. **102**, hal. 812-817.

Sastrohamidjojo, H. (1992) "Spekstroskopi Inframerah" Edisi 1. Liberty., Yogyakarta.

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

Setyawati H. (2010). "[Fe(EDTA)]- Catalyst Supported On MgF_2 For Vitamin E Synthesis". Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya., Surabaya.

Sivasamy A., Cheah K.Y., Fornasiero P., Kemausuor F., Zinoviev S., Miertus S. (2009). "Catalytic Application in the Production of Biodiesel for Vegetables Oils". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. dan Crouch S. R. (2004). "Fundamental of Analytical Chemistry". Eight Ed., Thompson Learning Inc., USA.

Sohn Jong Rack , Dong Cheol Shin, Hae Won Kim, (2007)." NiO Supported on La_2O_3-ZrO_2 Modified with WO_3 for Ethylene Dimerization". *Journal Industrial & Engineering Chemistry*, **13**, 47-56.

Sumardi. (2002). "Validasi Metode Pengujian". Pusat Standarisasi dan Akreditasi Sekretariat Jenderal Departemen Pertanian., Jakarta.

Susetyo. (1987). "Kimia Anorganik". Pres Universitas Gadjah Mada., Yogyakarta.

Thomas J.M. dan Thomas W.J. (1997) "Principles and Practice of Heterogeneous Catalyst**".** VC Publishers Inc., New York.

Viswanath S.G. dan Jachak M. M. (2013). "Electrodeposition of Nickel Powder from Nickel Sulphate Solution In Presence of Glycerol and Sulphuric Acid. Laxminarayan Institute of Technology., India.

Wang J. (2006). "Analytical Electrochemistry Third Edition". A John Willey & Sons., New Jersey.

Wang X., Zhao M., Liu F., Jia J., Li X. dan Cao L. (2013). "C2H2 Gas Sensor Based on Ni-doped ZnO Electrospun Nanofibers". *Ceramics International*. **39**, 2883-2887.

Whyman R. (1994). "Applied Organometalic Chemistry and Catalysis". Oxford University Press., New York.

Wuttke 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*. **152**, 2–10.

Zaki MI., Hasan M.A., Al-Sagheer F.A. dan Pasupulety L.(2001) "In Situ FTIR Spectra of Pyridine Adsorbed on SiO_2-Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, dan CeO_2 : General Considerations for the Identification of Acid Sites on Surfaces of Finely Divided Metal Oxides". Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects. **190**, 261-274.

Zhang L., Xian M., He Y., Li L., Yanh J., Yu S., Xu X. (2009). "A Brønsted Acidic Ionic Liquid as An Efficient and Environmentally Benign Catalyst for Biodiesel Synthesis from Free Fatty Acids and Alcohols". Chinese Academy of Science., China.