

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Fenol**

Fenol ( $C_6H_5OH$ ) merupakan senyawa organik yang mempunyai gugus hidroksil yang terikat pada cincin benzena. Fenol banyak digunakan dalam hal industri petrokimia, agrokimia dan juga plastik. Fenol banyak dimanfaatkan sebagai antiseptik, desinfektan, dan pembuatan bahan pembersih lantai. Fenol memiliki sifat antiseptik sehingga digunakan di dalam bidang pembedahan untuk mensterilkan alat-alat bedah. Fenol juga banyak digunakan dalam pembuatan obat, resin sintetik, dan polimer. Selain itu, fenol dapat juga dimanfaatkan untuk meninggikan kualitas karet pada industri karet [12].

Sifat fisika fenol antara lain [13] :

1. Rumus molekul :  $C_6H_5OH$
2. Berat molekul : 94,11 gr/mol
3. Wujud : Cair
4. Warna : Tak berwarna
5. Densitas : 1,07 gr/cm<sup>3</sup>
6. Titik didih : 181,75<sup>0</sup>C (pada 101,3 kPa)
7. Titik beku : 40,9<sup>0</sup>C (pada 101,3 kPa)
8. Kelarutan dalam air (20<sup>0</sup>C) : 8,3 g/100 ml
9. Bersifat korosif

Penelitian yang dilakukan oleh Zhao menjelaskan bahwa reaksi HDO pada senyawa fenol menggunakan katalis Pd/C dan  $H_3PO_4$  untuk mengeliminasi ikatan rangkap dan mengeliminasi atom O melalui empat tahapan reaksi yaitu, tahap pertama fenol mengalami reaksi hidrogenasi pada ikatan  $C=C$  endosiklik menjadi sikloheksanon, tahap kedua sikloheksanon terhidrogenasi menjadi sikloheksanol, tahap ketiga sikloheksanol terdeoksigenasi menjadi sikloheksena dengan bantuan katalis  $H_3PO_4$  dan tahap keempat yaitu sikloheksena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Pd/C [14]

#### **2.2 Reaksi Hidrodeoksigenasi**

Hidrodeoksigenasi (HDO) merupakan reaksi gabungan antara hidrogenasi (reduksi ikatan rangkap) dan deoksigenasi (eliminasi atom oksigen). Reaksi tersebut terjadi dengan cara penghilangan

oksigen yang ada dalam suatu senyawa melalui reaksi dehidrasi dengan menggunakan gas hidrogen. Reaksi HDO dapat terjadi secara berkelanjutan apabila dalam suatu senyawa mengandung gugus C=C dan C=O, tergantung pada kondisi reaksi yang diberikan, seperti temperatur reaksi, jenis katalis, dan jumlah gas H<sub>2</sub> yang dialirkan [16]

Dalam reaksi HDO terdapat beberapa faktor-faktor yang dapat mempengaruhi hasil dari reaksi HDO yang antara lain yaitu :

#### 1. Temperatur

Pada umumnya, dalam reaksi HDO menggunakan temperatur yang cukup tinggi dimana temperatur yang digunakan dapat mempengaruhi selektivitas dari produk yang dihasilkan. Semakin tinggi temperatur yang digunakan dalam reaksi HDO, maka derajat deoksigenasi semakin besar. Tingginya derajat deoksigenasi menunjukkan bahwa oksigen dalam reaksi mengalami reduksi dan ditandai dengan terbentuknya banyak gas [17]

#### 2. Katalis

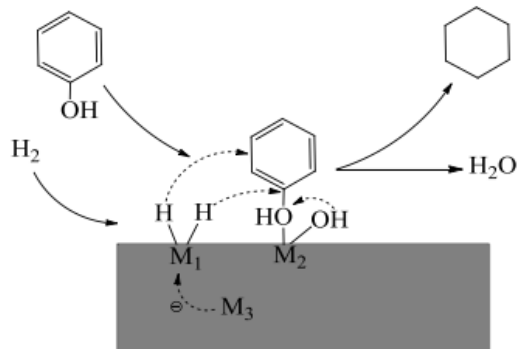
Penggunaan jenis katalis yang digunakan dalam reaksi HDO dapat mempengaruhi selektivitas produk yang dihasilkan. Dalam reaksi HDO, bagian dari katalis yang sangat berpengaruh dalam reaksi adalah keberadaan sisi asam Bronsted yang terdapat pada logam yang digunakan sebagai katalis. Sisi dari asam Bronsted tersebut akan mengikat hidrogen dan melepaskan hidrogen untuk berikata pada senyawa yang di hidroleksigenasi dengan mudah. Selain itu, sisi asam Bronsted juga berfungsi untuk mengaktifkan gugus oksi pada senyawa yang akan di hidroleksigenasi [18]

#### 3. Tekanan Gas Hidrogen

Pada reaksi HDO, tekanan tidak terlalu berpengaruh terhadap produk ahir dari reaksi HDO. Tekanan gas Hidrogen yang tinggi bertujuan untuk memastikan ketersediaan hidrogen pada katalis untuk mencegah pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis [19]

Pada penelitian yang dilakukan oleh Ulfa (2017) menjelaskan bahwa pelarut mempengaruhi pembentukan alkana melalui dekarbonilasi/dekarboksilasi dan proses hidrocracking. Reaksi HDO

pada campuran senyawa furfuraliden aseton dan difurfuraliden aseton menggunakan pelarut air akan menghasilkan n-tridekana dengan persentase selektivitas 6,67%. Penggunaan pelarut asam akan menyebabkan terjadinya proses hidrocracking yang akan menghasilkan produk senyawa yang mengandung atom O dan senyawa alkena [15]



**Gambar 2.1** Mekanisme Reaksi HDO Senyawa Fenol Menggunakan Katalis Ni-Mo-B atau Co-W-B; M<sub>1</sub> = Ni, M<sub>2</sub> = MoO<sub>2</sub> atau WO<sub>3</sub>, M<sub>3</sub> = B

Pada penelitian yang dilakukan oleh He dan Wang (2012) mengilustrasikan reaksi HDO pada senyawa fenol menggunakan katalis Ni-Mo-B seperti pada **Gambar 2.1**. Logam Ni berperan dalam mengaktivasi gas H<sub>2</sub> yang dialirkan dalam reaksi, sedangkan MoO<sub>2</sub> yang merupakan asam Brønsted yang berperan mengaktivasi gugus okso pada fenol yang diikuti dengan pemutusan ikatan C-O melalui pemindahan atom H (hidrogen *spillover*). Sisi asam Brønsted pada katalis menyebabkan terjadinya dehidrasi, sedangkan B mendonasikan elektron parsialnya kepada Ni agar Ni terstabilkan kembali [6]

### 2.3 Katalis Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ni/SZ)

Katalis adalah senyawa yang mampu meningkatkan laju reaksi pembentukan produk dengan menurunkan energi aktivasi. Pembuatan katalis dapat dilakukan dengan metode impregnasi, yaitu suatu metode pembuatan katalis logam yang diimbangkan ke material pendukung. Terdapat 2 jenis impregnasi, yaitu impregnasi basah dan impregnasi kering. Impregnasi basah dilakukan apabila material pendukung berupa larutan kemudian dicampur dengan larutan

prekursor, sedangkan untuk impregnasi kering dilakukan apabila material pendukung dalam keadaan kering [20]

Pada pembuatan katalis dengan metode impregnasi basah memerlukan pengeringan untuk menghilangkan air yang terkandung dalam katalis. Pengeringan katalis harus dilakukan dalam laju pengeringan (waktu dan temperatur) yang tepat sehingga menghasilkan katalis yang baik. Apabila laju pengeringan terlalu lambat, deposit akan mengendap di dasar pori, sedangkan apabila laju pengeringan terlalu cepat dapat mengakibatkan kristal mengendap di permukaan pori [21]

Logam Ni memiliki harga yang lebih murah dibandingkan dengan logam mulia, sehingga logam Ni dipilih dalam pembuatan katalis tersebut. Selain murah, logam Ni memiliki aktivitas hidrogenasi yang tinggi pada kebanyakan senyawa organik [22]

Campuran oksida  $ZrO_2$  dan  $SiO_2$  digunakan sebagai pengemban dalam katalis ini.  $ZrO_2$  banyak digunakan sebagai pengemban katalis dalam reaksi HDO karena aktif terhadap senyawa yang mengandung atom oksigen [23]. Akan tetapi, akan tetapi  $ZrO_2$  memiliki beberapa kekurangan seperti luas permukaan yang kecil, stabilitas termal rendah dan juga harga yang cukup tinggi. Sehingga, ditambahkan  $SiO_2$ . Yang merupakan oksida dengan luas permukaan yang tinggi. Campuran oksida tersebut diharapkan akan mengurangi kelemahan dari  $ZrO_2$  dan meningkatkan performa katalitiknya [24].

Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Zhang (2013) menjelaskan bahwa katalis heterogen dengan pengemban ganda memiliki sifat fisikokimia yang lebih baik daripada katalis dengan pengemban tunggal ( $SiO_2$  atau  $ZrO_2$  saja). Hal tersebut dibuktikan dengan uji aktivitas katalis pada reaksi HDO senyawa guaiakol, dengan hasil yang diperoleh memberikan persentase konversi oleh katalis ini mencapai 100% dengan produk utama yang dihasilkan adalah sikloheksana dengan persentase selektivitas 96,8% [10].

## 2.4 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X adalah suatu teknik analisis yang digunakan untuk menggambarkan struktur dari suatu kristal. Sinar-X adalah suatu radiasi elektromagnetik dan memiliki panjang gelombang yang lebih panjang dari panjang gelombang cahaya tampak ( $\lambda = 400-800$  nm). Metode ini didasarkan pada difraksi sinar yang terjadi saat sinar-X mengenai kisi kristal dan ditangkap oleh detector [25]

Metode difraksi sinar-x dapat digolongkan sebagai berikut :

a) Metode kristal tunggal

Metode ini sering digunakan untuk menentukan struktur kristal, dalam metode ini digunakan bentuk kristal tunggal.

b) Metode serbuk (Powder Method)

Bahan sampel pada metode ini dibuat berbentuk serbuk, sehingga terdiri banyak kristal yang sangat kecil sampai tidak perlu diatur lagi karena semua orientasi bidang telah ada dalam sampel dengan demikian hukum Bragg dapat dipenuhi. Metode ini lebih cepat dan lebih sederhana dibandingkan dengan metode kristal tunggal. Metode serbuk ini dapat digunakan untuk menganalisa bahan apa yang terkandung didalam suatu sampel juga dapat ditentukan secara kuantitatif [26]

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Dutta, dkk (2013), menunjukkan hasil XRD dari kristal logam nikel menghasilkan puncak pada  $2\theta = 44,5^\circ$ , sedangkan kristal silika menghasilkan 2 puncak pada  $2\theta = 20,62^\circ$  dan  $2\theta = 23,30^\circ$  untuk  $d_{100} = 4,27\text{\AA}$  dan  $d_{022} = 3.81\text{\AA}$  [27]

## 2.5 X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence XRF merupakan suatu instrumen yang berfungsi untuk analisis unsur yang terkandung dalam bahan secara kualitatif maupun kuantitatif. Pada analisis kualitatif dapat diketahui jenis unsur yang terkandung dalam bahan yang dianalisis, yang ditunjukkan oleh adanya spektrum unsur pada energi sinar-x karakteristiknya. Sedangkan pada analisis kuantitatif dapat diketahui jumlah unsur yang terkandung dalam bahan yang ditunjukkan oleh ketinggian puncak spectrum [37].

Prinsip kerja alat XRF yaitu sampel memancarkan sinar-x fluoresensi yang dihasilkan dari penyinaran oleh tabung sinar-x (X-Ray Tube). X-Ray Tube dibangkitkan dengan energi listrik dari sumber tegangan sebesar 1200 volt. Apabila radiasi dari tabung sinar-x mengenai suatu bahan, maka elektron dalam bahan tersebut akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih rendah dan akan memancarkan sinar-x karakteristik. Sinar-x karakteristik ini ditangkap oleh detektor lalu diubah ke dalam sinyal tegangan (voltage), kemudian diperkuat oleh Preamp dan dimasukkan ke analyzer untuk diolah datanya [37].

## 2.6 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

*Scanning Electron Microscopy* merupakan mikroskop elektron digunakan untuk menentukan struktur mikro melalui pemindaian permukaan material. Gambar yang dihasilkan oleh SEM terbentuk karena adanya berkas elektron terfokus yang memindai seluruh area permukaan sampel. Penghubungan SEM ke EDX digunakan untuk mengetahui setiap unsur yang terdapat dalam sampel [28]

EDX (*Electron Dispersive X-ray*) merupakan instrumen paduan SEM yang berfungsi mengkarakterisasi unsur-unsur yang menjadi komposisi suatu material yang akan dianalisis. EDX memiliki prinsip menginvestigasi komposisi unsur-unsur material melalui interaksi diantara radiasi elektromagnetik dan material dengan cara analisis X-ray yang dipancarkan oleh material sebagai respon tembakan radiasi elektromagnetik yang dikenakan pada material[29]

### 2.7 Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (UV-Vis)

Spektrofotometer *Ultraviolet Visible* (UV-Vis) adalah suatu metode pengukuran kuantitatif dengan menggunakan radiasi sinar tampak sehingga dapat memberi informasi mengenai struktur yang terdapat dalam analit tersebut. Selain itu, konsentrasi analit dalam suatu larutan juga dapat diketahui dengan mengukur absorbansi pada suatu panjang gelombang. Daerah serapan pada UV-Vis dibagi menjadi tiga daerah yaitu UV dekat (185-400 nm), daerah tampak (400-700 nm), dan daerah dekat sinar inframerah (700-1100 nm) [35]. Tabel F.1 menunjukkan spektrum cahaya tampak dan warna warna komplementer [36].

**Tabel 2.1** Spektrum cahaya tampak dan warna warna komplementer

<b>Panjang Gelombang (nm)</b>	<b>Warna</b>	<b>Warna Komplementer</b>
400-435	Violet	Kuning-Hijau
435-480	Biru	Kuning
480-490	Hijau-Biru	Orange
490-500	Biru-Hijau	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-580	Kuning-Hijau	Violet
580-595	Kuning	Biru
595-610	Orange	Hijau-Biru
610-750	Merah	Biru-Hijau

## 2.8 Spektrofotometer *Fourier Transform-Infrared* (FT-IR)

FT-IR merupakan salah satu instrumen yang menggunakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk mendeteksi dan menganalisis senyawa kimia. Apabila senyawa kimia tersebut menyerap radiasi inframerah, maka senyawa tersebut akan mengalami gerakan rotasi dan vibrasi. Hasil spektra inframerah dari suatu senyawa dapat menjelaskan gambaran dan struktur molekul dari suatu senyawa tersebut. Pada masing masing senyawa menyerap sinar inframerah pada panjang gelombang yang berbeda-beda. [30]

Mekanisme kerja pada alat FTIR didasarkan pada vibrasi suatu molekul. Sinar yang datang dari sumber sinar akan diteruskan dan kemudian dipecah oleh pemecah sinar menjadi 2 bagian sinar yang saling tegak lurus. Sinar yang telah dipecah ini dipantulkan oleh dua cermin yaitu cermin diam dan cermin bergerak. Kemudian hasil sinar ini dipantulkan kembali menuju pemecah sinar untuk saling berinteraksi. Kemudian sebagian sinar akan diarahkan menuju cuplikan dan sebagian pula diarahkan menuju sumber. Gerakan cermin yang maju mundur inilah yang akan menyebabkan sinar yang sampai pada detektor menjadi berfluktuasi. Fluktuasi sinar yang sampai pada detektor akan menghasilkan interferogram yang akan diubah menjadi spektra IR dengan bantuan komputer [31]. Tabel F.2 menunjukkan beberapa daerah serapan inframerah beberapa gugus fungsi [32].

**Tabel 2.2** Daerah serapan inframerah gugus fungsi

Gugus Fungsi	Senyawa	Daerah Serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )
-C=O	Keton	1700-1725
-O-H	Alkohol	3100-3640
-C-O	Alkohol	1000-1260
-CH $\text{sp}^3$	Alkana	2865-2975
-CH $\text{sp}^2$	Alkena	3000-3100
-C=C-	Aromatik	1680 dan 1475
-C-Br	Alkil Bromida	500-680

Syarat apabila gugus fungsi dalam suatu senyawa dapat terukur pada spektra IR yaitu adanya perbedaan momen dipol pada gugus tersebut. Vibrasi pada ikatan akan menimbulkan fluktuasi momen dipol yang akan menghasilkan gelombang listrik. Pengukuran dengan menggunakan IR biasanya berada pada daerah bilangan

gelombang 400-4500  $\text{cm}^{-1}$ . Daerah ini merupakan daerah optimum untuk penyerapan sinar IR untuk ikatan-ikatan pada senyawa organik [33]

## **2.9 Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GCMS)**

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) dan spektrometri massa (MS). Kromatografi gas (GC) digunakan untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif sedangkan spektrometri massa (MS) digunakan untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi memiliki prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Selain digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas, gas kromatografi biasa juga digunakan untuk menentukan konsentrasi dari suatu senyawa dalam fase gas [34]